

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Pour obtenir le diplôme de Doctorat de Spécialité (3^e Cycle)
en physique (Physique du solide)

par

Pierre BALAYN

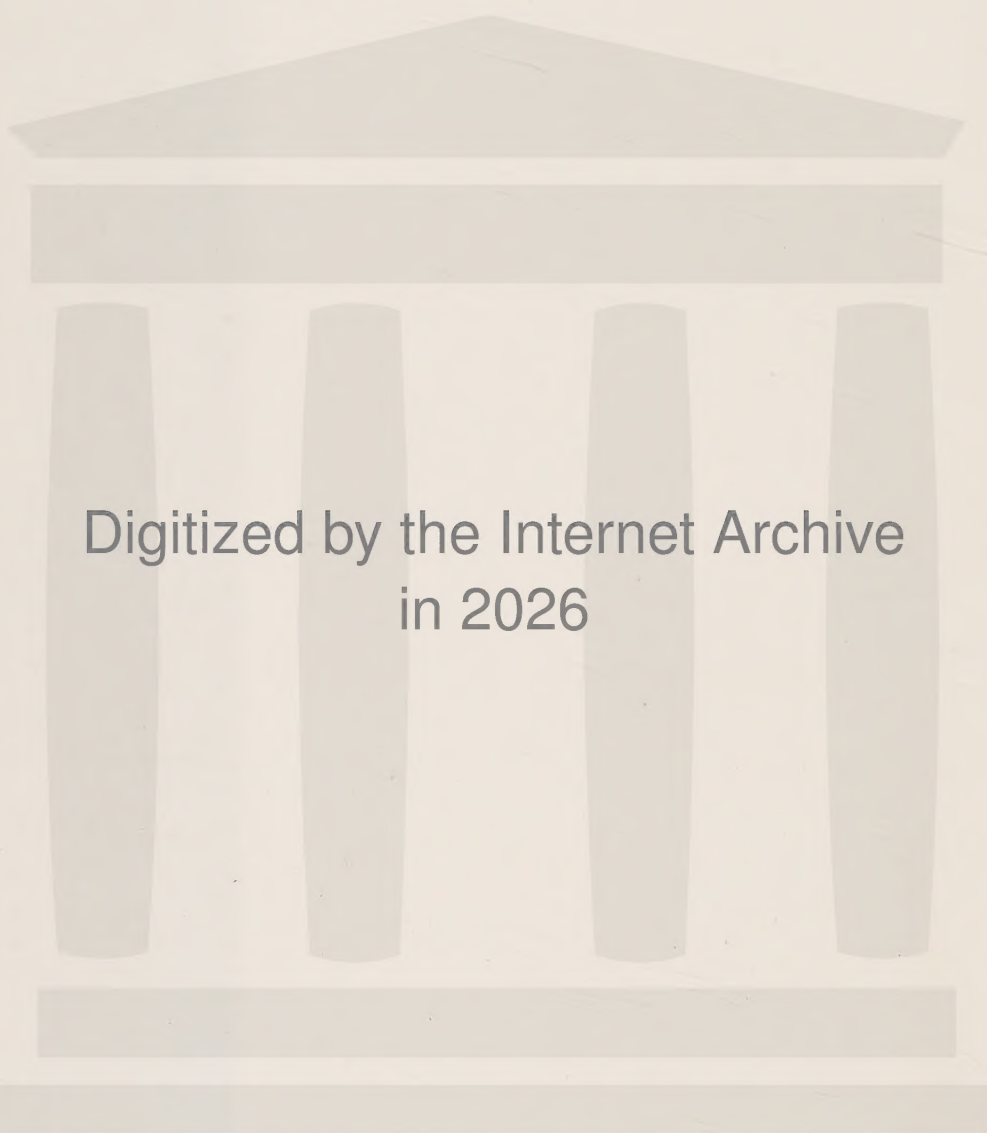
Licencié ès-Sciences

CALCUL DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS DANS LES MOLÉCULES DE QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES A PLUSIEURS NOYAUX ET SUBSTANCES DÉRIVÉES

Soutenue le 2 avril 1965 devant la Commission d'Examen

MM. G. MESNARD Président

R. UZAN }
G. ASCH } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553416_0050

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Pour obtenir le diplôme de Doctorat de Spécialité (3^e Cycle)
en physique (Physique du solide)

par

Pierre BALAYN

Licencié ès-Sciences

**CALCUL DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS
DANS LES MOLÉCULES DE QUELQUES HYDROCARBURES
AROMATIQUES A PLUSIEURS NOYAUX ET SUBSTANCES DÉRIVÉES**



Soutenue le 2 avril 1965 devant la Commission d'Examen

MM. G. MESNARD Président

R. UZAN	}	Examineurs
G. ASCH		

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

oyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER,
MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

MM.	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
	LUBET	Physiologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de conférences

Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique

MM.	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique électricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BERTHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur le Professeur G. MESNARD , Directeur du Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide , qui nous a guidé et a permis , par son aide, de mener à bien notre travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur R. UZAN et Monsieur le Professeur G. ASCH d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Le personnel du Centre de Calcul Scientifique de l'Université de Lyon nous a continuellement conseillé et aidé . Nous le remercions pour le soin apporté à la résolution de nos calculs.

Nous remercions également l'équipe de notre Laboratoire pour les divers conseils et encouragements apportés tout au long de ce travail.

CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE DES ELECTRONS DANS LES
MOLECULES DE QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES
A PLUSIEURS NOYAUX ET SUBSTANCES DERIVEES .

INTRODUCTION

Les problèmes de mécanique quantique que l'on rencontre en chimie théorique sont généralement inaccessibles à un traitement rigoureux et doivent être abordés par des méthodes d'approximation auxquelles sont jointes certaines hypothèses simplificatrices dont il importe d'apprécier l'exactitude et le degré de validité.

Les méthodes d'approximation les plus utilisées dans la résolution des équations régissant les fonctions d'onde électroniques relatives à des atomes, des ions ou des molécules, sont la méthode des perturbations et la méthode variationnelle. De nombreux procédés sont basés sur des analogies avec des problèmes plus simples, mais ne sont utilisables que pour étudier l'atome, la molécule s'avérant d'approche plus délicate. Plus intéressante est la méthode itérative due aux travaux de HARTREE (1), FOCK (2) et DIRAC (3) connue sous le nom de méthode du "champ self-consistent", qui est appliquée avec succès aux atomes et aux molécules diatomiques simples mais conduit vite à des calculs fastidieux lorsque la complexité moléculaire augmente. Actuellement, l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'étude des grosses molécules est la méthode dite "L.C.A.O." proposée par HUCKEL (4) qui a introduit de nombreuses hypothèses simplificatrices.

Le but de notre travail est la détermination des niveaux d'énergie électroniques de quelques molécules organiques à noyaux benzéniques par l'introduction d'hypothèses de calcul moins restrictives que celles qui sont généralement choisies. Des méthodes mathématiques issues de la théorie des groupes ont permis de simplifier considérable-

ment les calculs pour des molécules présentant une symétrie géométrique. Les résultats ont été établis à l'aide d'une calculatrice électronique IBM 1620, car seuls les ordinateurs permettent une investigation rapide de matrices d'ordres élevés.

Chapitre premier

L A METHODE L . C . A . O

A . PARTIE I : PRINCIPES

Méthode variationnelle

B . PARTIE II : APPROXIMATIONS

- Intégrales de Coulomb.
- Intégrales de liaison.
- Intégrales de recouvrement.
- HYPOTHESES INTRODUITES.

A - PREMIERE PARTIE - PRINCIPES DE LA METHODE L.C.A.O.

Deux principes essentiels constituent la base théorique de la liaison atomique: le principe de la formation de liaisons moléculaires par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et celui de l'hybridation possible de ces orbitales. Ces principes conduisent à distinguer deux types de liaisons dans l'étude des molécules organiques, les liaisons " σ " et les liaisons " π ". La liaison " σ " provient d'un recouvrement à symétrie axiale d'orbitales atomiques convenablement choisies; elle constitue la liaison simple localisée. La liaison " π " peut se définir comme un recouvrement latéral d'orbitales p ou d se réalisant symétriquement par rapport à un plan passant par le centre des atomes. Une telle liaison π est moins stable que la liaison σ comme on le voit par la comparaison des énergies de liaison correspondantes.

Un simple examen énergétique des niveaux électroniques conduit à la conclusion suivante: les niveaux les plus profonds appartiennent à la classe dite " σ ", où les électrons σ des liaisons simples forment le "cadre" rigide de la molécule. Ensuite viennent les niveaux dits " π ", de sorte que les électrons correspondants sont les moins liés et participent directement aux propriétés physicochimiques de la molécule. Dans ces propriétés les énergies mises en jeu ne sont pas très élevées et seuls les électrons π sont intéressés. Par suite, dans la plupart des cas on pourra réduire l'étude des molécules non saturées à celle des électrons π seuls considérés, placés dans le potentiel des coeurs atomiques liés par les électrons σ qui forment ainsi le "squelette" de la molécule.

Nous considérons le cas où à chacun des atomes formant la molécule est associé un électron π . Dans la méthode L. C. A. O. chaque électron π sera caractérisé dans la molécule par une fonction d'onde électronique s'exprimant linéairement en fonction des orbitales atomiques associées aux divers atomes formant la molécule.

Désignons par φ_i l'orbitale atomique de l'électron π associé à l'atome i ; l'orbitale moléculaire d'un électron r s'exprimera sous la forme linéaire:

$$\Psi_r = \sum_{i=1}^N C_{ri} \varphi_i$$

la sommation étant étendue aux N atomes formant la molécule.

L'équation de SCHRODINGER, où l'on fait apparaître l'opérateur hamiltonien relatif à l'ensemble des électrons π permet d'exprimer les orbitales moléculaires comme fonctions propres de cet opérateur.

Il convient d'évaluer les coefficients C_{ri} correspondant à la meilleure configuration de la fonction d'onde moléculaire. La résolution par la méthode variationnelle, proposée par ECKART, implique le calcul des énergies électroniques de la molécule, qui fait l'objet de notre travail.

METHODE VARIATIONNELLE.

Nous rappelons ici les résultats de la méthode d'approximation variationnelle d'ECKART pour la résolution approchée de l'équation de SCHRODINGER qui seront utilisés par la suite, en liaison avec la théorie des représentations.

Soit H l'opérateur hamiltonien associé à la molécule; désignons par E_0 la plus petite valeur propre de H et par F une fonction quelconque, mais supposée continue, uniforme et finie dans tout le volume V où se déplace l'électron et nulle aux limites de ce volume. Le principe variationnel implique que:

$$\frac{\int_V F^* \cdot H \cdot F \, dv}{\int_V F^* \cdot F \, dv} \geq E_0$$

Si, de plus, la fonction F est normée, la valeur propre E_0 (qui est l'énergie de l'état fondamental du système) sera le minimum absolu de l'intégrale $\int_V F^* \cdot H \cdot F \, dv$ étendue à tout l'espace.

D'une façon générale on fait choix d'une fonction de variation F comportant les paramètres λ_i . On calcule l'intégrale:

$$I(\lambda_i) = \int_V F^* (H - E) \cdot F \, dv$$

qui est minimisée par rapport aux divers paramètres variationnels:

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda_i} = 0$$

Dans la méthode L. C. A. O. nous prenons comme fonction de variation la fonction d'onde moléculaire, combinaison linéaire d'orbitales atomiques,

$$F = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$$

où les facteurs c_i sont pris comme paramètres variationnels.

Les résultats de l'étude mathématique conduisent à poser:

$$\begin{aligned} H_{ii} \text{ ou } \alpha_{ii} &= \int \varphi_i^* \cdot H \cdot \varphi_i \, dv, \\ H_{ij} \text{ ou } \beta_{ij} &= \int \varphi_i^* \cdot H \cdot \varphi_j \, dv, \\ S_{ij} &= \int \varphi_i \cdot \varphi_j \, dv, \end{aligned}$$

intégrales que l'on désigne en général sous les noms respectifs d'intégrales de COULOMB, de liaison ou de résonance, de recouvrement.

La résolution d'un système de N équations linéaires et homogènes, dit système séculaire:

$$\sum_{i=1}^N c_i (H_{ij} - E \cdot S_{ij}) = 0,$$

pour tous les j variant de 1 à N, permet d'évaluer les c_i connaissant l'énergie E. Ce système présente des solutions non triviales si le déterminant des coefficients est nul:

$$\det. (H_{ij} - E \cdot S_{ij}) = 0 \quad (1)$$

La résolution de cette équation polynomiale dite "Séculaire" de degré N fournit N niveaux d'énergie électroniques. Rappelons que N est égal au nombre de noyaux atomiques formant la molécule. Dans l'état fondamental de la molécule les plus bas de ces niveaux sont occupés par les N électrons π à raison de deux électrons de spins opposés par niveau.

D'après des résultats connus d'analyse numérique, il n'existe pas encore de processus direct simple de résolution de

l'équation (1) et une méthode d'étude devra être envisagée.

Les molécules organiques comportent fréquemment un nombre important de noyaux atomiques d'où des calculs complexes pour évaluer les valeurs de l'énergie, nécessitant l'emploi d'un ordinateur. Ainsi l'étude du coronène nous conduit à la résolution d'un déterminant séculaire comportant 576 groupes de deux éléments dont l'un représente l'inconnue. Par l'introduction d'approximations sur ces éléments, nous verrons comment on peut se ramener à la détermination des valeurs propres d'une matrice symétrique.

D'autre part nous emploierons certains procédés mathématiques pour simplifier les matrices traitées. En effet, dans le cas de molécules possédant une symétrie géométrique, la théorie des représentations permet une "fragmentation" du déterminant séculaire global en plusieurs déterminants d'ordre plus faible, qui se résolvent séparément.

B. SECONDE PARTIE - APPROXIMATIONS DANS LA METHODE L. C. A. O.

La grande majorité des calculs d'énergie dans les molécules, ainsi que des grandeurs qui leurs sont liées, fut effectuée à partir des hypothèses introduites par HUCKEL (4):

$$\alpha_{ij} = \alpha \quad \text{quel que soit le noyau atomique considéré.}$$

$$\beta_{ij} = \beta \quad \text{si les noyaux } i \text{ et } j \text{ sont voisins immédiats.}$$

$$\beta_{ij} = 0 \quad \text{pour les autres paires de positions de } i \text{ et } j$$

$$S_{ii} = 1$$

$$S_{ij} = 0 \quad \text{lorsque les noyaux } i \text{ et } j \text{ ne sont pas les mêmes.}$$

Plus tard WHELAND (5) conserve la majorité de ces hypothèses mais montre que l'introduction d'un paramètre supplémentaire $S_{ij} = S$ lorsque les noyaux i et j sont voisins immédiats, ne modifie que très peu le procédé d'évaluation des termes énergétiques inconnus E .

L'introduction, dans les calculs, de variables auxiliaires, $x = (\alpha - E)/\beta$ pour la méthode de HUCKEL et $x' = \frac{\alpha - E}{\beta - SE}$ pour le procédé proposé par WHELAND, conduit au même déterminant séculaire: les inconnues x ou x' figurent suivant la diagonale tandis que les termes extradiagonaux sont 1 ou 0.

Nous allons indiquer comment furent introduites ces approximations. De cette étude nous tirerons d'autres approximations, moins larges que les précédentes et permettant une meilleure évaluation des termes énergétiques.

$$1. \text{ INTEGRALE DE COULOMB : } H_{ii} = \int_V \psi_i^* \cdot H \cdot \psi_i \, dv$$

Cette intégrale rend compte de l'énergie d'un électron

dans l'orbitale π de l'atome caractérisé par l'indice i . Les molécules organiques étudiées contiennent, comme atomes principaux, des atomes de carbone, les diverses intégrales de COULOMB associées à chaque noyau de carbone sont presque identiques. On peut raisonnablement poser qu'elles sont toutes égales à une même valeur α_0 R.C. MULLIKEN (6) a cependant montré qu'en toute rigueur les termes H_{ii} ne peuvent être supposés toujours constants pour une même catégorie d'atomes. La valeur de cette intégrale diminue légèrement lorsque le nombre des atomes conjugués croît. L'augmentation de la distance interatomique "affaiblit" également l'intégrale coulombienne. Cette variation, négligeable devant les approximations sur H_{ij} et S_{ij} , n'a jamais été systématiquement introduite dans les calculs. Les molécules organiques à noyaux benzéniques sont toutes formées à partir du même "squelette" de base, de sorte que l'intégrale coulombienne, pratiquement constante, peut être posée égale à α_0 avec une bonne précision.

2. INTEGRALE DE LIAISON OU DE RESONANCE.

$H_{ij} = \int_V \varphi_i^* \cdot H \cdot \varphi_j \cdot dv$ représente l'énergie d'interaction de deux orbitales atomiques φ_i et φ_j . Ces orbitales ont une grande amplitude seulement dans les voisinages respectifs des noyaux i et j ; la contribution la plus importante à l'intégrale est obtenue lorsque φ_i et φ_j sont toutes deux non négligeables, c'est-à-dire dans la région spatiale située entre les noyaux d'indices i et j .

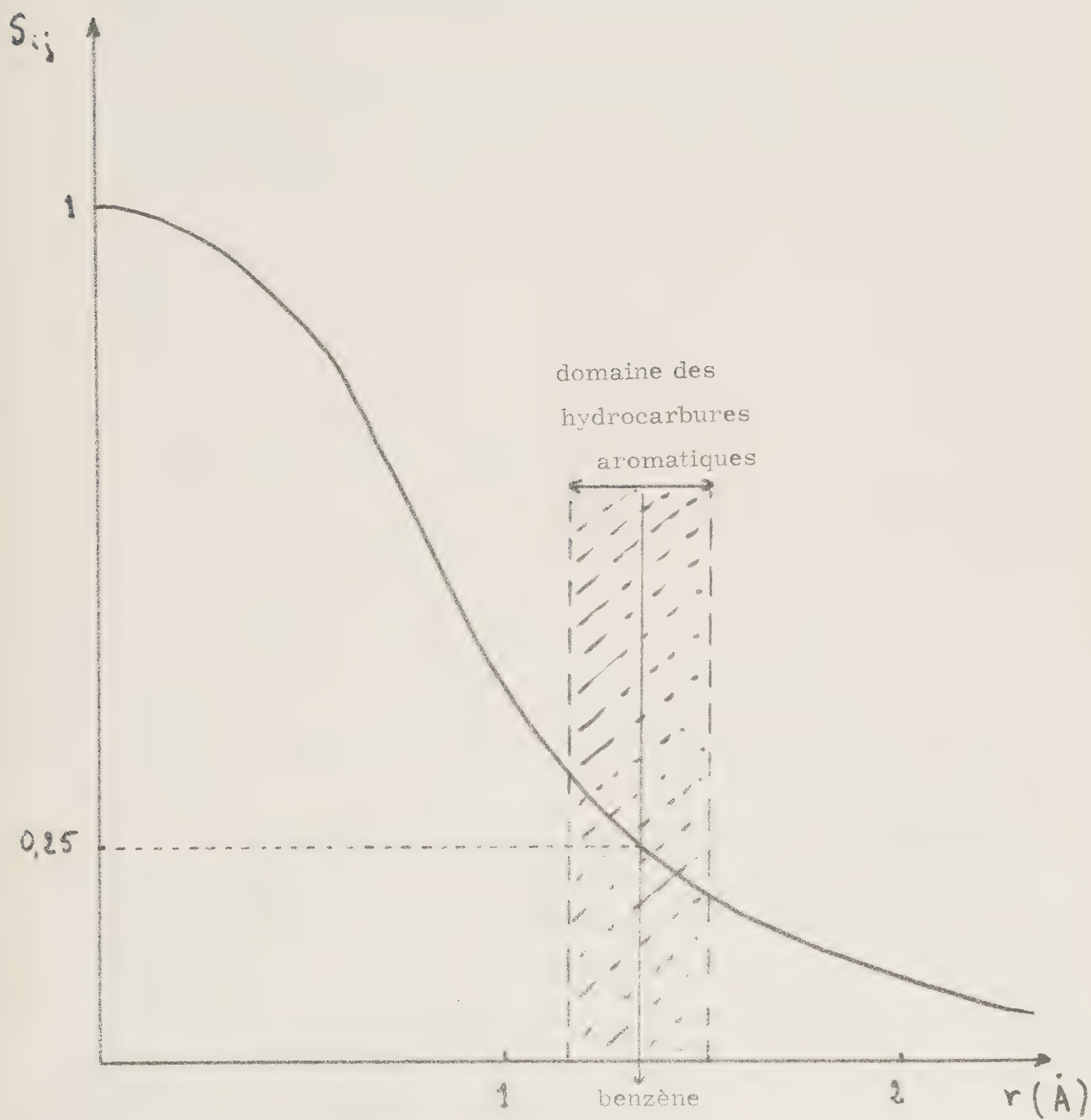
Les approximations de HUCKEL ou WHEELAND consistent à supposer les distances de liaison égales et à affecter H_{ij} d'une valeur moyenne (notée souvent β_0) lorsque les noyaux intéressés sont directement liés et d'une valeur nulle lorsqu'ils ne le sont pas.

Une amélioration classique consiste à tenir compte de la variation de H_{ij} avec la longueur de la liaison entre les noyaux i et j . Les intégrales de résonance ne sont donc pas toutes identiques même pour des liaisons entre atomes identiques dont la distance peut varier.

Des calculs énergétiques assez précis pourront alors être effectués si l'on connaît la relation fonctionnelle entre H_{ij} et la distance internucléaire. LENNARD-JONES a le premier introduit cette variation; certains auteurs, comme R.S. MULLIKEN, RICHE et BROWN (7) (8) ont proposé une relation linéaire pour H_{ij} en fonction de la distance, une valeur particulière β_0 correspondant à la distance de liaison dans le benzène. R.S. MULLIKEN a tabulé une série de valeurs des intégrales de liaison pour diverses distances entre atomes de carbone.

3. INTEGRALE DE RECOUVREMENT.

La première approximation, due à HUCKEL, qui fut la plus utilisée, néglige le défaut d'orthogonalité des fonctions d'onde atomiques; elle suppose nulles toutes les intégrales de recouvrement du type $S_{ij} = \int \varphi_i^* \cdot \varphi_j \, dv$ lorsque les indices i et j sont distincts, tandis que la normalisation impose $S_{ii} = 1$. Une telle hypothèse d'orthonormalité des orbitales est difficilement justifiable, surtout si nous tenons compte du critère du taux d'interpénétration des distributions spatiales (ou du "chevauchement maximum") impliquant qu'une liaison apparait d'autant plus forte que les orbitales φ_i et φ_j se "recouvrent" davantage de manière à maximiser l'intégrale de recouvrement.



La figure de la page 13 , due à ROBERTS (9) , d'après les calculs de MULLIKEN , exprime S_{ij} en fonction de la distance internucléaire $i - j$. On note que pour les molécules conjuguées aromatiques une telle intégrale varie entre 0,20 et 0,27 . L'ignorance des distances entre atomes oblige à choisir une valeur moyenne .

Une formule générale a été proposée en prenant comme fonctions atomiques les orbitales $2p_{\pi}$ de SLATER . Le choix d'atomes identiques conduit à écrire :

$$S = (1 + x + \frac{2}{5}x^2 + \frac{1}{15}x^3) \exp. (-x) \quad .$$

avec

$$x = Z' R / n$$

4. LES HYPOTHESES INTRODUITES .

Nous employons la méthode L.C.A.O avec les approximations nouvelles suivantes :

1. La molécule est supposée plane .
2. Seuls les électrons faiblement liés sont considérés : on les suppose " délocalisés " , se déplaçant dans le champ d'orbitales $2p_z$ dans la molécule . Aucune interaction entre ces orbitales et les autres n'est envisagée .
3. Nous poserons que les distances entre atomes voisins sont identiques pour tous les hydrocarbures aromatiques conjugués . Les variations ne modifient pas dans de notables proportions la valeur des intégrales H_{ij} et S_{ij} . Il y a à cette approximation une raison essentielle : l'introduction de la variation H_{ij} ou $S_{ij} = f (r_{ij})$ suppose connues les distances interatomiques de toutes les molécules étudiées . Ce n'est pas le cas ; de plus , des variations systématiques conduiraient à des évaluations fastidieuses des diverses intégrales (N^2 calculs pour une molécule composée de N atomes).

La distance de référence pour des atomes voisins sera celle du benzène qui constitue la cellule de base des molécules aromatiques et dont on connaît assez bien les divers paramètres ($\alpha_0, \beta_0; \dots$).

Par ailleurs nous utiliserons les approximations suivantes sur les intégrales formant les éléments du déterminant séculaire:

A. Intégrale de COULOMB.

Nous avons signalé la faible variation de cette intégrale, pour les hydrocarbures aromatiques; la valeur moyenne α_0 sera toujours adoptée.

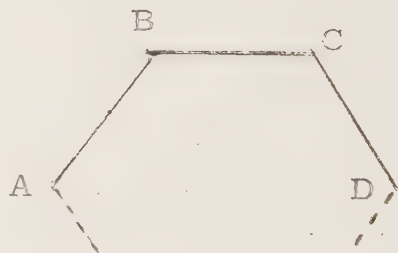
B. Intégrale de recouvrement.

Nous prolongerons l'approximation de WHELAND en tenant compte du recouvrement des orbitales liées à des noyaux atomiques tels que AA (HUCKEL)

AB (WHELAND)

puis : AC et AD

Nous prendrons les valeurs numériques du benzène proposées par VAN DRANEN et KETELAAR (10):



$$\begin{aligned}
 S_0 &= \int \varphi(A) \cdot \varphi(A) \cdot dv = 1 \text{ (hypothèse de normalisation)} \\
 S_0 &= \int \varphi(A) \cdot \varphi(B) \cdot dv = 0,25 \\
 S_1 &= \int \varphi(A) \cdot \varphi(C) \cdot dv = 0,04 \\
 S_2 &= \int \varphi(A) \cdot \varphi(D) \cdot dv = 0,02
 \end{aligned}$$

Lorsque les noyaux atomiques seront séparés par une distance supérieure au diamètre benzénique les intégrales de recouvrement correspondantes seront négligées.

C. Intégrales de résonance ou de liaison.

Il est logique de supposer, comme R. S MULLIKEN l'a fait pour les molécules diatomiques (11), une proportionnalité entre l'intégrale de résonance H_{ij} et l'intégrale de recouvrement S_{ij} liées aux mêmes noyaux. M. SIMONETTA et S. WINSTEIN ainsi que M. M. KREEVOY (12) (13) ont suggéré des approximations analogues et proposés la relation fonctionnelle:

$$\frac{H_{ij}}{\beta_o} = \frac{S_{ij}}{s_o} \cdot \frac{1 + s_o}{1 + S_{ij}} \quad (2)$$

Nous introduirons les notations:

$$H_{ij} \begin{cases} \beta_o = \int \varphi(A).H. \varphi(B). dv \\ \beta_1 = \int \varphi(A).H. \varphi(C). dv \\ \beta_2 = \int \varphi(A).H. \varphi(D). dv \end{cases}$$

La formule (2), associée aux valeurs retenues pour les intégrales de recouvrement, permet de définir les valeurs numériques des intégrales de liaison:

$$\frac{\beta_1}{\beta_o} = \frac{s_1}{s_o} \cdot \frac{1 + s_o}{1 + s_1} = \frac{0,04}{0,25} \cdot \frac{1,25}{1,04} \neq 0,2$$

$$\frac{\beta_2}{\beta_o} = \frac{s_2}{s_o} \cdot \frac{1 + s_o}{1 + s_2} = \frac{0,02}{0,25} \cdot \frac{1,25}{1,02} \neq 0,1$$

RESUME

Valeurs numériques adoptées:

- intégrales de COULOMB : valeur standard du benzène α_o

- intégrales de liaison:

$$\beta_1 = 0,2 \beta_o$$

$$\beta_2 = 0,1 \beta_0$$

- intégrales de recouvrement :

$$S_0 = 1 ; s_0 = 0,25 ; s_1 = 0,04 ; s_2 = 0,02 \quad .$$

Chapitre second

CONSIDERATIONS DE SYMETRIE

I. THEORIE DES REPRESENTATIONS.

- A- Symétrie moléculaire.
- B- Opérateur de symétrie.
- C- Représentations et déterminants séculaires.

II. ORBITALES DE SYMETRIE.

- A- Opérateur de projection.
- B- Procédé de résolution.
- C- Construction des déterminants séculaires sur
la base des fonctions d'onde de symétrie.

1 - THEORIE DES REPRESENTATIONS.

Soit une molécule formée d'atomes A, B, C I,

On associe à chaque atome I une fonction d'onde φ_i ; l'ensemble peut être considéré comme définissant la base d'un espace de HILBERT dont la dimension est égale au nombre de noyaux constituant la molécule composante.

L'application des propriétés mathématiques de la théorie des représentations à la chimie quantique montre que lorsque la molécule présente certains éléments de symétrie, on peut définir des fonctions d'onde de symétrie conduisant à un déterminant séculaire ayant la forme de "blocs" qui se traitent séparément. La principale recherche est constituée par l'élaboration de toutes les fonctions d'onde de symétrie de la molécule, parfois appelées orbitales de base ou orbitales intermédiaires.

Nous rappellerons, dans un paragraphe préliminaire, certains résultats relatifs à la théorie des représentations qui seront utilisés pour l'étude des fonctions de base déduites des orbitales atomiques. Nous supposerons connues les définitions et propriétés rattachées à la notion de groupe mathématique, aux représentations d'un groupe, aux caractères de réductibilité, ainsi que les lois qui permettent la formation des éléments des diverses classes d'un groupe et des éléments matriciels des représentations.

a - Symétrie moléculaire.

Les éléments de symétrie d'une molécule organique présentant des caractères de symétrie sont déterminés en recherchant la suite

de toutes les transformations géométriques qui ne modifient pas la distance entre deux points quelconques de la molécule et laissent celle-ci en coïncidence avec elle-même. Une telle transformation est nommée "transformation de symétrie". L'ensemble de ces transformations géométriques forme un groupe qui est le groupe de symétrie de la molécule.

Les déplacements et modifications géométriques qui forment les éléments du groupe de symétrie géométrique d'un corps peuvent être construits à partir de trois opérations fondamentales:

- rotation autour d'un axe.
- symétrie par rapport à un plan.
- translation.

Le dernier élément de base (la translation) ne peut agir que si le corps a une structure périodique infinie et sera à écarter pour l'étude des molécules organiques.

Notation symbolique.

Nous désignerons par C_n un élément du groupe de symétrie qui correspond à une rotation de $2\pi/n$, à laquelle est associé un axe de rotation d'ordre n . L'application répétée p fois de C_n s'écrira C_n^p .

En se rapportant à un système de coordonnées cartésiennes dans le plan de la molécule, on désignera par $S(x)$, $S(y)$ et $S(o)$ respectivement, les opérations de symétrie d'un point par rapport aux axes Ox , Oy et au centre O .

La réalisation d'une rotation, puis d'une symétrie sera notée $S_n = S(x). C_n$

Parmi les molécules que nous étudierons, beaucoup présentant des symétries qui font intervenir les éléments $C_1 = E$, C_2 , C_3 , C_4 et C_6 .

Elles se rattachent toutes à quatre types principaux de symétrie notés A, B, C et D. Nous indiquons, à la suite des caractéristiques géométriques, les molécules qui peuvent être traitées par de telles symétries.

1. Groupe A, dont le générateur est C_6 . Ses éléments sont E, C_6 , C_6^2 , C_6^3 , C_6^4 et C_6^5 .

Molécule: benzène

2. Groupe B, dont les éléments sont E, S(x), S(y) et S(o)

Molécules: naphthalène, anthracène, naphtacène, pentacène, hexacène, heptacène, pyrène, perylène, coronène, ovalène.

3. Groupe C, avec les éléments E et S(z); ce dernier correspond à une symétrie par rapport à un axe de symétrie z de la molécule.

Molécules: phénanthrène, triphénylène, 1.2.7.8 dibenzanthracène, 8.9.5.10 dibenzanthracène, benz 3.4 phénanthrène, pentaphène et picène.

4. Groupe D, avec les éléments E et S(o).

Molécules: chrysène, 1.2.5.6 dibenzanthracène, anthanthrène.

b - Action de l'opérateur de symétrie sur une fonction d'onde.

A tout élément R du groupe de symétrie G on fera correspondre un opérateur O_r rendant compte de l'action géométrique liée à cet élément. Si l'élément R représente une action sur le noyau atomique i afin de l'amener (au sens géométrique) en un point où se trouve un noyau j, alors l'opérateur de symétrie correspondant O_r transformera la fonction d'onde liée au noyau i (ψ_i) en la fonction d'onde liée au noyau j soit :

$$\psi_j = O_r \psi_i$$

On pourra ainsi, par des opérations mathématiques simples, envisager l'action, sur les fonctions d'onde atomiques successives, de tous les opérateurs associés aux éléments du groupe de symétrie de la molécule.

Comme nous le verrons, le calcul de toutes les combinaisons possibles d'actions de la forme $\sum_r \varphi_i$ est nécessaire pour établir les fonctions d'onde de symétrie.

c - Représentation d'un groupe et déterminants séculaires partiels .

La théorie des représentations introduit une correspondance entre les éléments d'un groupe quelconque et des matrices qui leurs sont associés. Nous allons rappeler les résultats essentiels obtenus dans l'algèbre des représentations, en vue de l'application aux molécules symétriques.

Un ensemble de matrices associées aux éléments du groupe forme une représentation de ce groupe, soit réductible, soit irréductible, noté généralement $D(R)$.

Il peut exister, pour un groupe G bien défini, plusieurs représentations irréductibles possibles non équivalentes. Chaque représentation permettra la construction d'un déterminant séculaire partiel lié à cette représentation. Si n_k désigne l'ordre du déterminant séculaire associé à la représentation irréductible n° k et s'il y a M représentations irréductibles non équivalentes, le déterminant séculaire initial non simplifié par les méthodes de l'algèbre des représentations étant d'ordre N , on a :

$$\sum_{k=1}^M a_k n_k = N$$

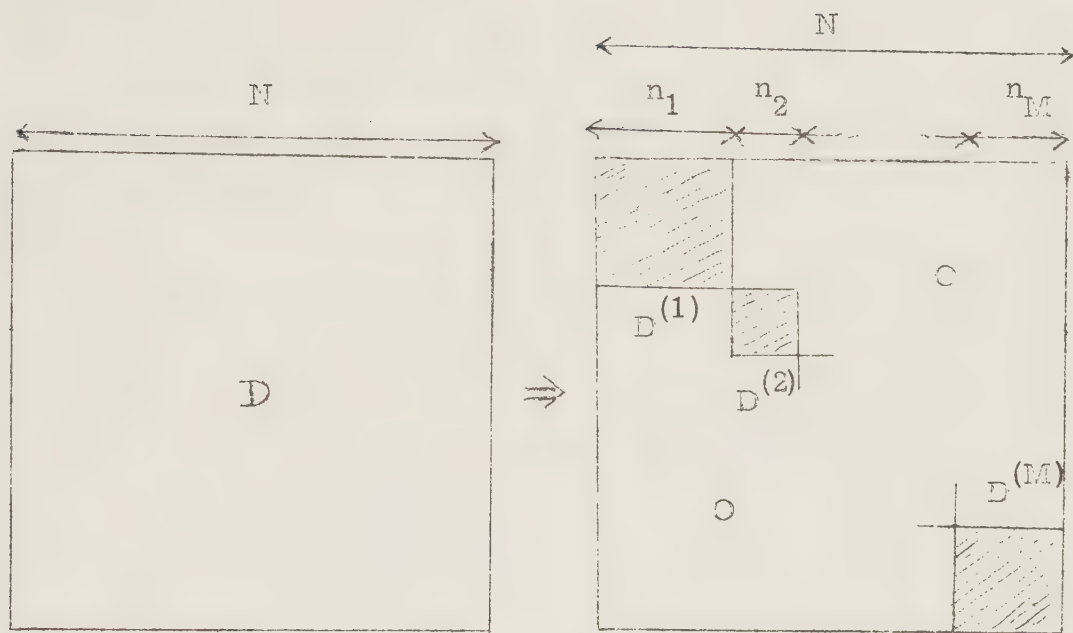


Figure 1

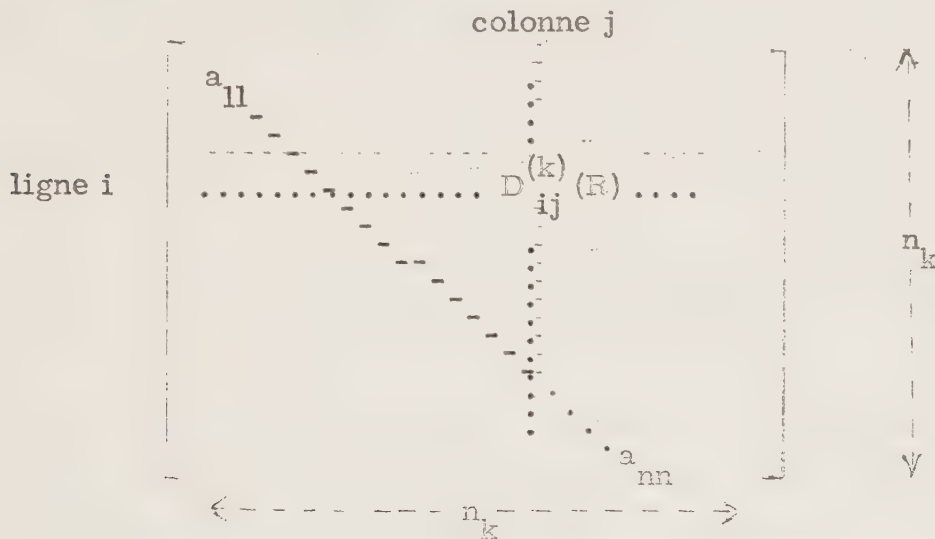
Tableau des représentations

Groupe G	A	B		R	...
Représentation	Matrice				
$D^{(1)}(F)$	$D^{(1)}(A)$	$D^{(1)}(B)$		$D^{(1)}(R)$	..
$D^{(2)}(F)$	$D^{(2)}(A)$	$D^{(2)}(B)$		$D^{(2)}(R)$	..
⋮					
⋮					
⋮					
$D^{(k)}(F)$	$D^{(k)}(A)$	$D^{(k)}(B)$		$D^{(k)}(R)$	...

si la k ème représentation intervient a_k fois dans la représentation irréductible.

Cette propriété résulte de la fragmentation du déterminant séculaire initial en autant de "blocs" qu'il y a de représentations irréductibles non équivalentes $D^{(k)}$ (figure 1). Ces blocs se traitent séparément.

Le nombre n_k de lignes et de colonnes de la matrice liée à R de la représentation $D^{(k)}$ est appelé degré ou dimension de cette représentation. L'élément de cette matrice appartenant à la ligne i et la colonne j est habituellement noté $D_{ij}^{(k)}(R)$:



Le caractère $\chi^{(k)}(R)$ lié à l'élément R pour la représentation $D^{(k)}$ est défini comme étant la somme des éléments diagonaux de la matrice $D^{(k)}(R)$:

$$\chi^{(k)}(R) = \sum_{i=1}^{n_k} D_{ii}^{(k)}(R)$$

Le groupe G peut être divisé en classes relatives aux divers éléments géométriques R de G; font partie de la classe de l'élément R

tous les éléments X tels que $X = A.R.A.^{-1}$, quel que soit $A \in G$.

L'algèbre des représentations établit, à partir de ces notions de base, diverses propriétés ainsi que des relations liées soit aux éléments du groupe G , soit aux représentations ou aux caractères associés à G , soit enfin aux classes de G .

A. Relations d'orthogonalité entre les représentations.

Elles peuvent être établies à partir du lemme de SCHUR et portent sur les éléments des matrices correspondant à deux représentations irréductibles non équivalentes, ou prises à l'intérieur d'une même représentation irréductible. On a les relations (la première est plus générale):

$$D_{il}^{(k)}(R) \cdot D_{mj}^{(k')}(R^{-1}) = \frac{g}{\sqrt{n_k n_{k'}}} \delta_{kk'} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (1)$$

$$D_{il}(R) \cdot D_{mj}(R^{-1}) = \frac{g}{\sqrt{n_k n_{k'}}} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (2)$$

où g désigne le nombre d'éléments du groupe.

Les représentations issues des groupes de symétrie des molécules organiques étudiées sont unitaires et les relations (1) et (2) prennent une forme d'application plus simple puisqu'elles sont relatives au même élément R . Ainsi (1) sera notée:

$$D_{il}^{(k)}(R) \cdot D_{jm}^{(k')*}(R) = \frac{g}{\sqrt{n_k n_{k'}}} \delta_{kk'} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (3)$$

B. Règles concernant les représentations irréductibles.

1. Le nombre M des représentations irréductibles non équivalentes est lié au nombre g d'éléments du groupe par la relation:

$$\sum_{k=1}^M n_k^2 = g$$

2. Le nombre de classes est égal au nombre de représentations irréductibles non équivalentes.

Caractéristiques des groupes de symétrie des molécules organiques présentant des caractères de symétrie.

Les groupes formés par les éléments de symétrie géométrique possibles d'une molécule organique sont tous "abéliens": ils ont la structure des groupes commutatifs, c'est-à-dire que l'action de deux opérateurs de symétrie sur un point ne sera pas modifiée en inversant l'ordre de ces actions. Ainsi $S(x).S(y) = S(y).S(x)$,

$$C_6.C_6^3 = C_6^3.C_6, \dots \text{etc.}$$

La structure de groupe abélien entraîne des propriétés intéressantes concernant l'application aux molécules:

Le nombre de classes est égal au nombre d'éléments géométriques de symétrie ce qui entraîne que le nombre de déterminants séculaires partiels traités pour chaque molécule, lié au nombre de représentations irréductibles sera, d'après la règle 2, identique au nombre d'éléments géométriques de symétrie.

Prenons l'exemple de l'anthracène. Cette molécule possède une structure permettant le traitement par la théorie des représentations en introduisant le groupe C_{2v} qui comporte 4 éléments. Le déterminant séculaire initial, d'ordre 14, sera fragmenté en 4 déterminants partiels (d'ordres 4, 3, 4, 3) dont la résolution numérique est ainsi accélérée.

La règle 1, associée à la propriété précédente, impose aux diverses représentations d'être de dimension unité et l'on a $D(R) = \chi(R)$. Elle facilite le calcul des divers caractères.

2. RECHERCHE DES ORBITALES DE SYMETRIE DES MOLECULES. OPERATEUR DE PROJECTION.

a. Détermination de l'opérateur de projection

applicable à chaque fonction d'onde atomique de la molécule (cas général) :

On montre (L2) que les fonctions de symétrie, pour la k ème représentation irréductible, satisfont à la relation.

$$O_r \varphi_i^{(k)} = \sum_j \varphi_j^{(k)} \cdot D_{ji}^{(k)}(R)$$

Multiplions à gauche par l'élément $D_{lm}^{(k')*}(R)$ et sommons sur tous les éléments du groupe de symétrie de la molécule :

$$\sum_{R \in G} D_{lm}^{(k')*}(R) \cdot O_r \varphi_i^{(k)} = \sum_j \varphi_j^{(k)} \sum_{R \in G} D_{lm}^{(k')*}(R) D_{ji}^{(k)}(R)$$

La condition (3) d'orthogonalité impose :

$$\sum_{R \in G} D_{lm}^{(k')*}(R) \cdot O_r \varphi_i^{(k)} = \frac{g}{n_k} \sum_j \varphi_j^{(k)} \delta_{l,j} \delta_{m,i} \delta_{kk'} \quad (4)$$

Cette relation générale, applicable pour des groupes quelconques homomorphes à des représentations unitaires, sera adaptée aux groupes abéliens qui seuls interviennent comme groupes de symétrie des molécules organiques que nous étudions. Les matrices étant ici de dimensions unité, nous les remplaçons par les caractères correspondants :

$$\sum_{R \in G} \chi^{(k')*}(R) \cdot O_R \varphi_i^{(k)} = g \varphi_i^{(k)} \quad (5).$$

L'élaboration des fonctions de base $\varphi_i^{(k)}$ à partir de fonctions quelconques (et en particulier à partir des fonctions d'onde atomiques φ_j), par l'algèbre des représentations, impose à ces fonctions de symétrie d'être liées à φ_j par une relation linéaire:

$$\varphi_j = \sum_i \rho_i^{(k)}$$

On appliquera l'opérateur de projection $P^{(k)}$ à la fonction d'onde atomique φ_j , à l'intérieur d'une même représentation irréductible ($k = k'$). Cet opérateur, défini à partir de la formule (5), s'écrit:

$$P^{(k)} = \frac{1}{g} \sum_{R \in G} \chi^{(k)*}(R) \cdot O_R$$

On a ainsi réalisé la construction mathématique des fonctions d'onde de symétrie $\varphi_i^{(k)}$, à partir des fonctions d'onde atomiques φ_j connues, par l'équation:

$$\boxed{\varphi_i^{(k)} = P^{(k)} \varphi_j = \frac{1}{g} \sum_{R \in G} \chi^{(k)*}(R) \cdot O_R \varphi_j} \quad (6)$$

On élaborera de cette façon, successivement, toutes les fonctions d'onde de symétrie en considérant les diverses représentations irréductibles et faisant "varier" l'élément R de symétrie géométrique à l'intérieur de chaque représentation $D^{(k)}$.

b. Procédé pratique de résolution.

La formule de base (6) de cette étude montre qu'une étude pratique des orbitales intermédiaires nécessite la connaissance :

a - Des divers caractères $\chi^{(k)}(R)$ correspondant aux divers éléments R du groupe considéré, à l'intérieur d'une même représentation irréductible $D^{(k)}$ et ceci pour toutes les représentations irréductibles qu'il est possible d'établir à partir du groupe de symétrie caractéristique de la molécule.

b - De l'action de l'opérateur de symétrie sur les fonctions données.

En conséquence on dressera une table des caractères où le caractère $\chi^{(k)}(R)$ correspondant à l'élément R du groupe et à la représentation irréductible n° k se trouvera à l'intersection de la colonne R avec la ligne k . On associera cette table de caractères à un tableau représentant les résultats de l'action de l'opérateur caractéristique de l'élément R sur les diverses fonctions d'onde atomiques.

Table des caractères.

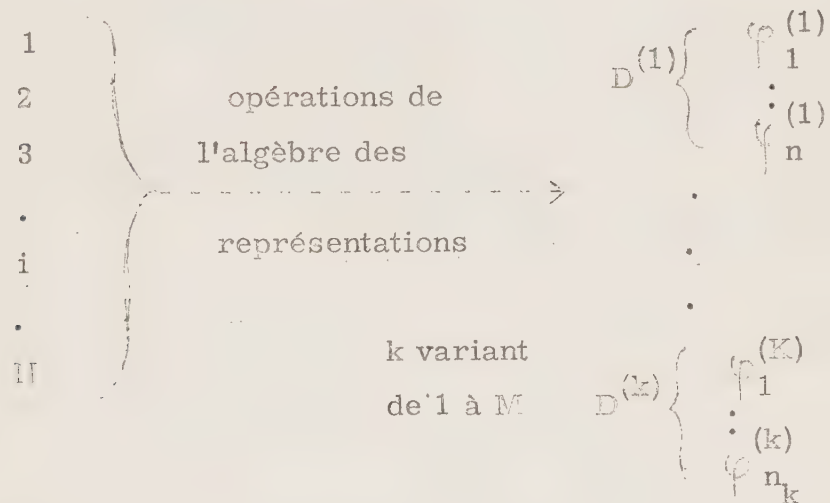
$k \backslash R$	E	A	.	.	.	.	E	.	.	.
1	$\chi^{(1)}(E)$	$\chi^{(1)}(A)$	.	.	.	.	$\chi^{(1)}(E)$	.	.	.
2	$\chi^{(2)}(E)$	$\chi^{(2)}(A)$	.	.	.	.	$\chi^{(2)}(E)$	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
k	$\chi^{(k)}(E)$	$\chi^{(k)}(A)$	.	.	.	.	$\chi^{(k)}(E)$	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Tableau des opérateurs.

O_e	O_a	.	.	.	.	O_r	.	.	.	.
φ_1	$O_a \varphi_1$	.	.	.	.	$O_r \varphi_1$	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
φ_i	$O_a \varphi_i$	.	.	.	.	$O_r \varphi_i$	.	.	.	.

Bases vectorielles associées.

Par de telles constructions mathématiques, on associe, à chaque représentation irréductible, une base vectorielle formée par les fonctions d'onde de symétrie. Sur ces fonctions d'onde, relatives à une représentation irréductible donnée, sera construit le déterminant séculaire D_k d'ordre n_k correspondant à $D^{(k)}$



(espace vectoriel de dimension N égal au nombre de noyaux atomiques)

C. Construction des déterminants séculaires partiels sur la base des fonctions d'onde de symétrie $\varphi_i^{(k)}$.

Le processus est analogue à celui qui est employé avec les fonctions d'onde atomiques. La fonction d'onde de symétrie est normalisée en remplaçant $1/g$ par un coefficient de normalisation C_i égal à l'inverse de la racine carrée du nombre de fonctions d'onde atomiques indépendantes utilisées pour chaque transformation. On formera ensuite ce que nous appellerons les intégrales de COULOMB, de liaison ou de recouvrement dites "de symétrie" suivant les relations:

$$\alpha_{ij}^{(k)} = \int \varphi_i^{(k)} \cdot H \varphi_j^{(k)} dv = \int \left[C_i^{(k)} \sum_{R \in G} \chi^{(k)*}(R) O_R \varphi_i \right]$$

$$H \left[C_j^{(k)} \sum_{R \in G} \chi^{(k)*}(R) O_R \varphi_j \right] dv$$

$$S_{ij}^{(k)} = \int \varphi_i^{(k)} \cdot \varphi_j^{(k)} dv$$

Le développement de telles intégrales, où les conditions de sommation sous le signe d'intégration sont remplies, permettra de les exprimer linéairement en fonction des intégrales ordinaires ($\int \varphi_i H \varphi_j dv$ et $\int \varphi_i \cdot \varphi_j dv$) utilisées dans la première partie de notre étude relative aux approximations employées.

Les déterminants séculaires partiels seront formés, élément par élément:

$$D_k = \det. \quad (\alpha_{ij}^{(k)} - S_{ij}^{(k)} \cdot E^{(k)}) = 0$$

La constitution et la résolution de tels déterminants d'ordre plus faible que ceux construits couramment, seront réalisées pour toutes les transformations irréductibles non équivalentes du groupe de symétrie lié à la molécule. Elles permettront l'évaluation d'une suite $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(k)}, \dots$ de niveaux d'énergie dont l'ensemble forme tous les niveaux d'énergie électroniques de cette molécule.

Chapitre troisième

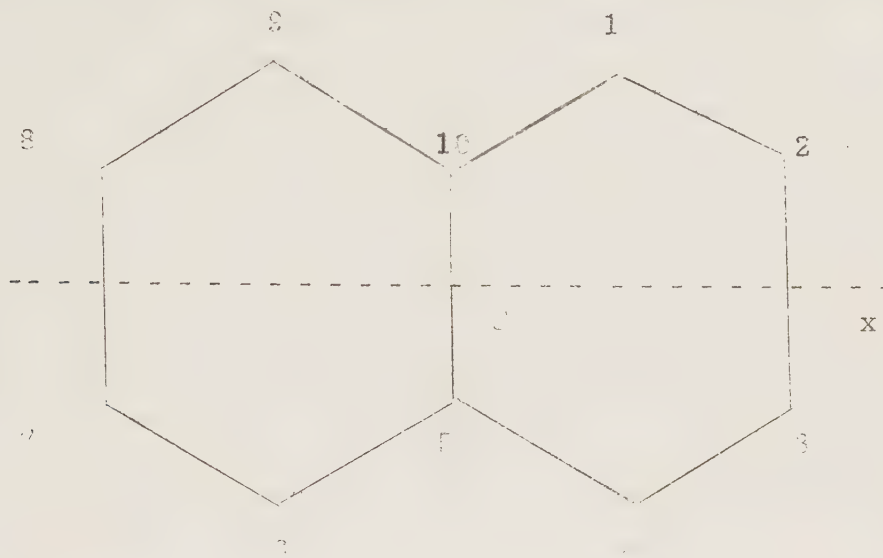
ORBITALES DE SYMETRIE DU NAPHTALENE

I. TABLE DES CARACTERES.

TABLEAU D'ACTION DES OPERATEURS DE SYMETRIE.

II. FORMATION DES INTEGRALES.

ORBITALES DE SYMETRIE D'UNE MOLECULE SIMPLE: LE NAPHTALENE



La structure moléculaire du naphthalène montre que les transformations géométriques qui ramènent cette molécule en coïncidence avec elle-même sont des symétries par rapport aux axes Ox, Oy et par rapport au point O. A ces trois opérations de symétrie nous savons associer trois éléments d'un groupe abélien qui est C_{2v} . Le schéma ci-dessus indique comment chacun des 10 **noyaux** atomiques est repéré par un chiffre. F(i) (pour i variant de 1 à 10) désigne la fonction d'onde atomique associée au noyau n° i.

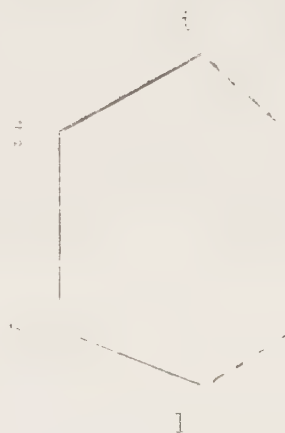
D'après nos approximations on a:

a) - recouvrement:

$$\begin{aligned} \langle F(i) | F(i) \rangle &= 1 \\ \langle F(i) | F(j) \rangle &= s_0 \\ \langle F(i) | F(k) \rangle &= s_1 \\ \langle F(i) | F(l) \rangle &= s_2 \end{aligned}$$

b)- COULOMB

$$\langle F(i) | H | F(i) \rangle = \epsilon_i$$



c) - liaison :

$$\langle F(i) | H | F(j) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\langle F(i) | H | F(k) \rangle = 0$$

$$\langle F(i) | H | F(1) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i=1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

1) Table des caractères et action des opérateurs de symétrie.

La table des caractères des divers éléments de symétrie pour les quatre représentations irréductibles possibles est connue. G. Ya. LYUBARSKII, dans "The application of group theory in physics" donne la table:

D \ R	E	S(x)	S(y)	S(o)
D ¹	1	1	1	1
D ²	1	1	-1	-1
D ³	1	-1	1	-1
D ⁴	1	-1	-1	1

L'étude de l'action des divers opérateurs associés à tous les éléments de symétrie sur les orbitales de la molécule est effectuée pour chaque noyau atomique. L'opérateur E ne modifie aucune des fonctions d'onde, et la première ligne du tableau représentatif de son action peut servir de base de référence pour les opérateurs C_S^x, C_S^y et C_S^o des symétries géométriques liées aux opérateurs géométriques S(x), S(y) et S(o).

E	C_{S_x}	C_{S_y}	C_{S_o}
F(1)	F(4)	F(9)	F(6)
F(2)	F(3)	F(8)	F(7)
F(3)	F(2)	F(7)	F(8)
F(4)	F(1)	F(6)	F(9)
F(5)	F(10)	F(5)	F(10)
F(6)	F(9)	F(4)	F(1)
F(7)	F(8)	F(3)	F(2)
F(8)	F(7)	F(2)	F(3)
F(9)	F(6)	F(1)	F(4)
F(10)	F(5)	F(10)	F(5)

Les fonctions d'onde de symétrie, pour chaque représentation irréductible du groupe de symétrie C_{2v} , sont calculées par la formule de génération correspondante, une fois connus: les orbitales atomiques, la table des caractères et le tableau de l'action des opérateurs de symétrie,

L'application répétée de:

$$P^{(k)} F(i) = C_n \sum_{R \in C} \chi^{(k)}(R) \cdot O_R F(i) = \psi_i^{(k)}$$

où l'indice de représentation k est fixe, permet d'élaborer pas à pas les fonctions d'onde de symétrie correspondant à chaque orbitale et à chaque représentation $D^{(k)}$:

$$\psi_i^{(k)} = C_N \left[\chi^{(k)}(E) \cdot O_E F(i) + \chi^{(k)}(S_x) \cdot O_{S_x} F(i) + \chi^{(k)}(S_y) \cdot O_{S_y} F(i) + \chi^{(k)}(S_o) \cdot O_{S_o} F(i) \right]$$

Résultats :

1) - Première représentation irréductible: 3 orbitales de symétrie:

$$\psi_1^{(1)} = 0,5 \left[F(1) + F(4) + F(9) + F(6) \right]$$

(Le facteur 0,5 représente la constante de normalisation c_n)

$$\psi_2^{(1)} = 0,5 \left[F(2) + F(3) + F(8) + F(7) \right]$$

$$\psi_3^{(1)} = 1/\sqrt{2} \left[F(5) + F(10) \right]$$

2) - seconde représentation irréductible: 2 orbitales de symétrie:

$$\psi_1^{(2)} = 0,5 \left[F(1) + F(4) - F(9) - F(6) \right]$$

$$\psi_2^{(2)} = 0,5 \left[F(2) + F(3) - F(8) - F(7) \right]$$

3) - troisième représentation irréductible: 3 orbitales de symétrie:

$$\psi_1^{(3)} = 0,5 \left[F(1) - F(4) + F(9) - F(6) \right]$$

$$\psi_2^{(3)} = 0,5 \left[F(2) - F(3) + F(8) - F(7) \right]$$

$$\psi_3^{(3)} = 1/\sqrt{2} \left[F(5) - F(10) \right]$$

4) - quatrième représentation irréductible= 2 orbitales de symétrie:

$$\psi_1^{(4)} = 0,5 \left[F(1) - F(4) - F(9) + F(6) \right]$$

$$\psi_2^{(4)} = 0,5 \left[F(2) - F(3) - F(8) + F(7) \right]$$

Les sommes d'orbitales ainsi constituées conduisent au calcul des intégrales de COULOMB, de liaison et de recouvrement "de symétrie" correspondantes.

Ordres des déterminants séculaires partiels.

L'examen des orbitales de symétrie et du tableau d'action des opérateurs nous montre un procédé d'évaluation des ordres des divers déterminants partiels formés: chaque combinaison d'orbitales atomiques se retrouve quatre fois dans ce tableau tandis qu'elle ne figure qu'une seule fois dans la formulation des orbitales finales de symétrie. D'autre part la valeur attribuée au caractère lié à l'élément d'une représentation annule parfois certaines orbitales $\psi_i^{(k)}$. A partir de ces remarques on peut indiquer les ordres des déterminants séculaires:

$$\begin{aligned}d^{(1)} &= 1/4 (10 + 2) = 3 \\d^{(2)} &= 1/4 (10 - 2) = 2 \\d^{(3)} &= 1/4 (10 + 2) = 3 \\d^{(4)} &= d^{(2)} = 2\end{aligned}$$

Etablissons une formule générale fixant les ordres matriciels pour une molécule quelconque possédant une symétrie représentée par un groupe G:

Une fois établi le tableau d'action des opérateurs de symétrie sur les orbitales, on réalise l'opération suivante notée $F(i) * F(j) = \delta_{ij}$: chaque orbitale $F(j)$ du tableau sera associée, par la notation symbolique $*$ à l'orbitale $F(i)$ de la première colonne (de référence E) située au même niveau qu'elle, ceci pour toutes les orbitales des diverses colonnes et pour tous les niveaux (variation de l'indice i depuis 1 jusqu'à N).

- Si le groupe de symétrie comporte g éléments, l'ordre $d^{(k)}$ du déterminant séculaire partiel correspondant à la k ème représentation s'écrira:

$$d^{(k)} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^N \sum_{R \in G} \chi^{(k)}(R) \cdot [F(i) * F(j)]$$

2) Formation des intégrales

- de COULOMB : $\alpha^k(i, i) = \int \psi_i^{(k)} H \psi_i^{(k)} dv$,
- de liaison : $\alpha^k(i, j) = \int \psi_i^{(k)} H \psi_j^{(k)} dv$,
- de recouvrement $S^k(i, j) = \int \psi_i^{(k)} \psi_j^{(k)} dv$.

A. Représentation $D^{(1)}$

1. Intégrales de COULOMB:

$$\alpha^1(1, 1) = 0,25 \int [F(1) + F(4) + F(9) + F(6)] H [F(1) + F(4) + F(9) + F(6)] dv.$$

Il apparaît une combinaison linéaire d'intégrales de COULOMB et de liaison identiques à celles qui sont habituellement introduites et dont nous connaissons les grandeurs, évaluées lors de l'étude des approximations:

$$\begin{aligned} \alpha^1(1, 1) &= 0,25 \left[\int F(1) \cdot H F(1) dv + \int F(1) \cdot H \cdot F(4) dv + \dots \right] \\ &= 0,25 (\alpha + \beta_1 + \beta_2 + \dots) = \alpha + \beta_1 + \beta_2 \end{aligned}$$

Un calcul analogue, effectué pour $\alpha^1(2, 2)$ et $\alpha^1(3, 3)$, montre que:

$$\alpha^1(2, 2) = \alpha + \beta_2$$

$$\alpha^1(3, 3) = \alpha + \beta_2$$

2. Intégrales de liaison ou de résonance:

$$\begin{aligned}
 \alpha^1(1,2) &= \alpha^1(2,1) = \int \Psi_1^{(1)} H \Psi_2^{(1)} dv \\
 &= 0,25 \int [F(1) + F(4) + F(9) + F(6)] H [F(2) + F(3) \\
 &\quad + F(7) + F(8)] dv \\
 &= 0,25 \left[\int F(1) H F(2) dv + \int F(1) H F(3) dv + \dots \right]
 \end{aligned}$$

combinaison linéaire de 16 intégrales plus simples dont les valeurs sont connues. On obtient:

$$\alpha^1(1,2) = s_0 + s_1$$

Un processus de calcul analogue conduit à:

$$\begin{aligned}
 \alpha^1(1,3) &= \sqrt{2} (s_0 + p_1) \\
 \alpha^1(2,3) &= \sqrt{2} (p_1 + p_2)
 \end{aligned}$$

3. Intégrales de recouvrement

$$\begin{aligned}
 S^1(1,1) &= \int \Psi_1^{(1)2} dv = 0,25 \int [F(1) + F(4) + F(9) + F(6)]^2 dv \\
 &= \int F(1)^2 dv + \int F(1) \cdot F(4) dv + \dots + \int F(4)^2 dv + \dots
 \end{aligned}$$

Il se forme une combinaison d'intégrales simples de recouvrement.

$$S^1(1,1) = 1 + s_1 + s_2$$

De même:

$$S^1(1,2) = s_0 + s_1$$

$$S^1(1,3) = s_0 + s_1$$

$$S^1(2,2) = 1 + s_0$$

$$S^1(2,3) = \sqrt{2}(s_1 + s_2)$$

$$S^1(3,3) = 1 + s_0$$

B. Représentations $D^{(2)}$, $D^{(3)}$ et $D^{(4)}$.

Des opérations d'intégration similaires, effectuées sur les fonctions d'onde de symétrie associées aux trois dernières représentations irréductibles conduisent aux six tableaux suivants, résumant les valeurs des intégrales de COULOMB et de liaison d'une part, de recouvrement d'autre part.

$$\alpha^2(i,j)$$

j \ i	1	2
1	$\alpha + \beta_2 - \beta_1$	$\beta + \beta_1$
2	$\beta + \beta_1$	$\alpha + \beta$

$$S^2(i,j)$$

j \ i	1	2
1	$1 + s_2 - s_1$	$s_0 + s_1$
2	$s_0 + s_1$	$1 + s_0$

$$\alpha^3(i,j)$$

j \ i	1	2	3
1	$\alpha - \beta_2 + \beta_1$	$\beta - \beta_1$	$\sqrt{2}(\beta_1 - \beta)$
2	$\beta - \beta_1$	$\alpha - \beta$	$\sqrt{2}(\beta_2 - \beta_1)$
3	$\sqrt{2}(\beta_1 - \beta)$	$\sqrt{2}(\beta_2 - \beta_1)$	$\alpha - \beta$

$$\alpha^4(i,j)$$

j \ i	1	2
1	$\alpha - \beta_2 - \beta_1$	$\beta - \beta_1$
2	$\beta - \beta_1$	$\alpha - \beta$

$$S^3(i,j)$$

j \ i	1	2	3
1	$1 - s_2 + s_1$	$s_0 - s_1$	$\sqrt{2}(s_1 - s_0)$
2	$s_0 - s_1$	$1 - s_0$	$\sqrt{2}(s_2 - s_1)$
3	$\sqrt{2}(s_1 - s_0)$	$\sqrt{2}(s_2 - s_1)$	$1 - s_0$

$$S^4(i,j)$$

j \ i	1	2
1	$1 - s_2 - s_1$	$s_0 - s_1$
2	$s_0 - s_1$	$1 - s_0$

Les valeurs numériques attribuées à ρ_1, ρ_2 en fonction de β , à s_0, s_1 et s_2 permettent de former les déterminants séculaires partiels pour les quatre représentations irréductibles non équivalentes possibles. Ils comportent dans leurs éléments l'inconnue E , les valeurs standard α et β du benzène ainsi que des données numériques.

Chapitre quatrième

TRANSFORMATIONS SUCCESSIVES DES MATRICES SECULAIRES

Les approximations proposées dans la première partie de notre étude , en liaison avec l'élaboration des déterminants séculaires partiels , conduisent à une expression symétrique , à éléments réels , de la forme :

$$D_n^{(k)} = \begin{vmatrix} a_{11} + b_{11}E & a_{12} + b_{12}E & \dots\dots\dots & a_{1n} + b_{1n}E \\ a_{12} + b_{12}E & a_{22} + b_{22}E & \dots\dots\dots & a_{2n} + b_{2n}E \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ a_{1n} + b_{1n}E & a_{2n} + b_{2n}E & \dots\dots\dots & a_{nn} + b_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

L'évaluation des niveaux d'énergie électronique , en tant qu'inconnue liée à chaque élément du déterminant $D_n^{(k)}$, n'est pas facile. Les méthodes de l'analyse numérique montrent que la résolution de l'équation (1) par la méthode la plus courante nécessite :

1°. - Le calcul de n déterminants $D_n^{(k)}$, en affectant à l'inconnue E n valeurs arbitraires différentes.

2°. - L'identification avec un polynôme de degré n en E dont on détermine les coefficients . Celle-ci est équivalente à la résolution d'un système de n équations à n inconnues :

$$D_n^{(k)}(E_i) = P_n(E_i)$$

lorsque l'indice i varie de 1 à n ,

3°. - Le calcul des racines de l'équation polynomiale de degré n : $P_n(E) = 0$ par des méthodes itératives (Newton-Raphson , Bairstow, ...)

Il est préférable d'utiliser une méthode de calcul qui conduit à l'évaluation itérative des valeurs propres de matrices symétriques. Ce processus ne se révèle pas applicable de façon générale mais est valable dans le traitement particulier de $D_n^{(k)}(E) = 0$. Il consiste à effectuer certaines opérations sur les éléments du déterminant , liées à

des approximations qui n'affectent les valeurs numériques que dans une mesure raisonnable et permettant à l'inconnue énergétique de ne figurer que suivant la diagonale principale. On se ramène ainsi à la détermination de valeurs propres, résolution plus simple que la suite des opérations qui doivent être normalement envisagées.

Cette méthode est la suivante :

Le calcul des éléments matriciels, par la fragmentation du déterminant séculaire sous l'action de l'opérateur de projection défini dans l'étude de la théorie des représentations, montre que pour toutes les molécules étudiées, un élément matriciel quelconque peut toujours être considéré comme une combinaison linéaire simple de forme générale :

$$a_{ij} + b_{ij}E = \lambda_1(\alpha - E) + \lambda_2(\beta - s_0E) + \lambda_3(\beta_1 - s_1E) + \lambda_4(\beta_2 - s_2E), (2)$$

le coefficient λ_i pouvant prendre, suivant le terme envisagé, les valeurs 0 ; ± 1 .

Avec les valeurs numériques $\beta_1 = 0,2 \beta$, $\beta_2 = 0,1 \beta$, $s_1 = 0,04$ et $s_2 = 0,02$, il vient :

$$a_{ij} + b_{ij}E = \lambda_1(\alpha - E) + \lambda_2(\beta - s_0E) + \lambda_3 \cdot 0,2(\beta - 0,2E) + \lambda_4 \cdot 0,1(\beta - 0,2E).$$

A condition d'introduire une inconnue auxiliaire

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta - s_0E}$$

et de poser

$$m = \frac{\beta - 0,2E}{\beta - s_0E}$$

le terme général pourra s'écrire, en divisant tous les membres de (2) par $\beta - s_0E$

$$\frac{a_{ij} + b_{ij}E}{\beta - s_0E} = \lambda_1 x + \lambda_2 + 0,1 m (2\lambda_3 + \lambda_4)$$

Evaluons $m = \frac{\beta - 0,2 E}{\beta - s_o E}$, terme sur lequel va porter notre approximation : en posant $s_o = 0,25$, $\alpha = 2\beta$ et considérant l'inconnue auxiliaire x on aura :

$$m = \frac{\beta - 0,2 \cdot \frac{\alpha - \beta x}{1 - s_o x}}{\beta - 0,25 \cdot \frac{\alpha - \beta x}{1 - s_o x}} = \frac{\beta - 0,2 \alpha - 0,35 \beta x}{\beta - 0,25 \alpha} = 1,2 - 0,1 x$$

Or une étude faite sur les molécules organiques à noyaux benzéniques, à partir des hypothèses proposées par HUCKEL et WHELAND montre que l'inconnue auxiliaire x possède, dans la plupart des cas, un éventail de valeurs dont le module est inférieur à 2. Il est alors permis de poser $m = 1,2$, avec une approximation qui n'affecte que très peu le terme général que nous calculons.

Ce terme s'écrit :

$$\frac{a_{ij} + b_{ij} E}{\beta - s_o E} = \lambda_1 x + \lambda_2 + 0,12 (2 \lambda_3 + \lambda_4). \quad (3)$$

DISPOSITION PRATIQUE.

L'évaluation des termes b_{ij} est inutile : il suffira de connaître a_{ij} en fonction de α, β, β_1 et β_2 , car à ces valeurs correspondent pour b_{ij} respectivement 1, s_o, s_1 et s_2 . Ainsi lorsque a_{ij} sera par exemple égal à $\alpha - \beta + \beta_2$ on saura que le terme correspondant b_{ij} s'écrit $-(1 - s_o - s_2)$.

Pratiquement les divers éléments du déterminant sont calculés en tenant compte des remarques précédentes dans la formule (3). Pour

évaluer le terme général $\frac{a_{ij} + b_{ij} E}{\beta - s_o E}$ nous associons :

à $\alpha - E$, l'inconnue auxiliaire x

à $\beta - s_o E$, la valeur 1

à $\beta_1 = s_1 E$, la valeur 0,24

à $\beta_2 = s_2 E$, la valeur 0,12

Par de telles opérations la matrice séculaire initiale évoluera vers une matrice équivalente comportant l'inconnue, sous sa forme auxiliaire x , suivant la diagonale seulement :

$$\begin{bmatrix} c_{11} + d_{11}x & c_{12} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{12} & c_{22} + d_{22}x & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & c_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & c_{ij} & \dots & c_{ii} + d_{ii}x & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Matrice finale

Afin de se ramener à un problème de valeurs propres il est nécessaire de passer de la forme ci-dessus à une forme écrite $A + xI$ (I = matrice unité d'ordre n). Cette transformation nécessite les opérations suivantes, rendues obligatoires pour ne pas modifier le polynôme séculaire :

- division du terme diagonal $c_{ii} + d_{ii}x$ par d_{ii} .

- division des termes extradiagonaux c_{ij} par $\sqrt{c_{ii} \cdot c_{jj}}$.

Une matrice séculaire apparaît, du type :

$$\begin{bmatrix} c'_{11} + x & c'_{12} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c'_{12} & c'_{22} + x & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & c'_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & c'_{ij} & \dots & c'_{ii} + x & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = C + xI$$

Les valeurs de x , correspondant à $\det. M(x) = 0$, seront les valeurs propres de la matrice C , à condition de changer leurs signes car les valeurs propres de C correspondent à la résolution de l'équation :

$$\det. (C - x.I) = 0$$

Chapitre cinquième

VALEURS PROPRES DES MATRICES SECULAIRES

- I . METHODE DE JACOBI.
- II . ORDINOGRAMMES DE CALCUL.
- III . PREPARATION DES DONNEES.
- OPERATIONS GENERALES DU PROGRAMME.

PROCEDE D'EVALUATION DES VALEURS PROPRES DES MATRICES SECULAIRES.

Il existe de nombreuses méthodes permettant une évaluation précise des valeurs propres mais leurs possibilités d'emploi sont très inégales. Chaque série de méthodes s'applique généralement à un certain type de matrices (réelles symétriques, hermitiennes ou matrices bandes). On peut se proposer d'évaluer toutes les valeurs propres ou seulement la valeur propre de plus petit ou de plus grand module, ainsi que les vecteurs propres correspondants. Il ressort d'une étude d'analyse numérique que parmi les méthodes possibles applicables à l'aide d'un ordinateur (KRYLOV, SOURIAU, DANILEVSKI, GIVENS, (JACOBI, RUTISHAUSER,) deux méthodes prévalent lorsque les matrices sont réelles et symétriques (ce qui est le cas de celles que nous étudions):

- la méthode de GIVENS
- la méthode de JACOBI

Ce sont deux méthodes itératives permettant d'atteindre une précision fixée à l'avance par le calculateur. La première présente l'avantage d'être rapide et précise, ce qui n'est pas négligeable pour une étude numérique sur ordinateur; toutefois la présence possible de valeurs propres multiples montre qu'il est plus sûr de réduire la matrice à une forme diagonale par la méthode de JACOBI: c'est ce que nous ferons.

1 - Exposé de la méthode.

Soit à déterminer les valeurs propres de la matrice A .

La transformation de JACOBI consiste à utiliser des transformations du type $T.A.T^{-1}$ où l'opérateur matriciel T est tel qu'un processus itératif conduit, à la limite, à une matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres de A .

Le calcul de $T.A.T^{-1}$ montre que seules les lignes et les colonnes m et n de la matrice initiale A sont intéressées par une telle transformation identique.

La matrice transformée B sera analogue à A sauf en ce qui concerne les éléments:

$$b_{mn} = a_{mn} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + \sin \theta \cdot \cos \theta (a_{mm} - a_{nn})$$

$$b_{nm} = b_{mn}$$

$$b_{mm} = a_{mm} \cos^2 \theta + a_{nn} \sin^2 \theta + 2 a_{mn} \sin \theta \cos \theta.$$

$$b_{nn} = a_{mm} \sin^2 \theta + a_{nn} \cos^2 \theta - 2 a_{mn} \sin \theta \cos \theta$$

et, pour i variant de 1 à l'ordre N de la matrice:

$$b_{mi} = a_{mi} \cos \theta + a_{ni} \sin \theta$$

$$b_{im} = b_{mi}$$

$$b_{ni} = a_{ni} \cos \theta - a_{mi} \sin \theta$$

$$b_{in} = b_{ni}$$

Choix du paramètre θ .

Pour se rapprocher d'une matrice diagonale on annulera deux termes extradiagonaux symétriques de la matrice transformée, c'est-à-dire que:

$$b_{mn} + b_{nm} = 0$$

soit

$$2 a_{mn} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + 2 \sin \theta \cos \theta (a_{mm} - a_{nn}) = 0$$

L'expression en fonction de 2θ fait apparaître la fonction $\operatorname{tg} 2\theta$ qui fixera le paramètre θ tel que:

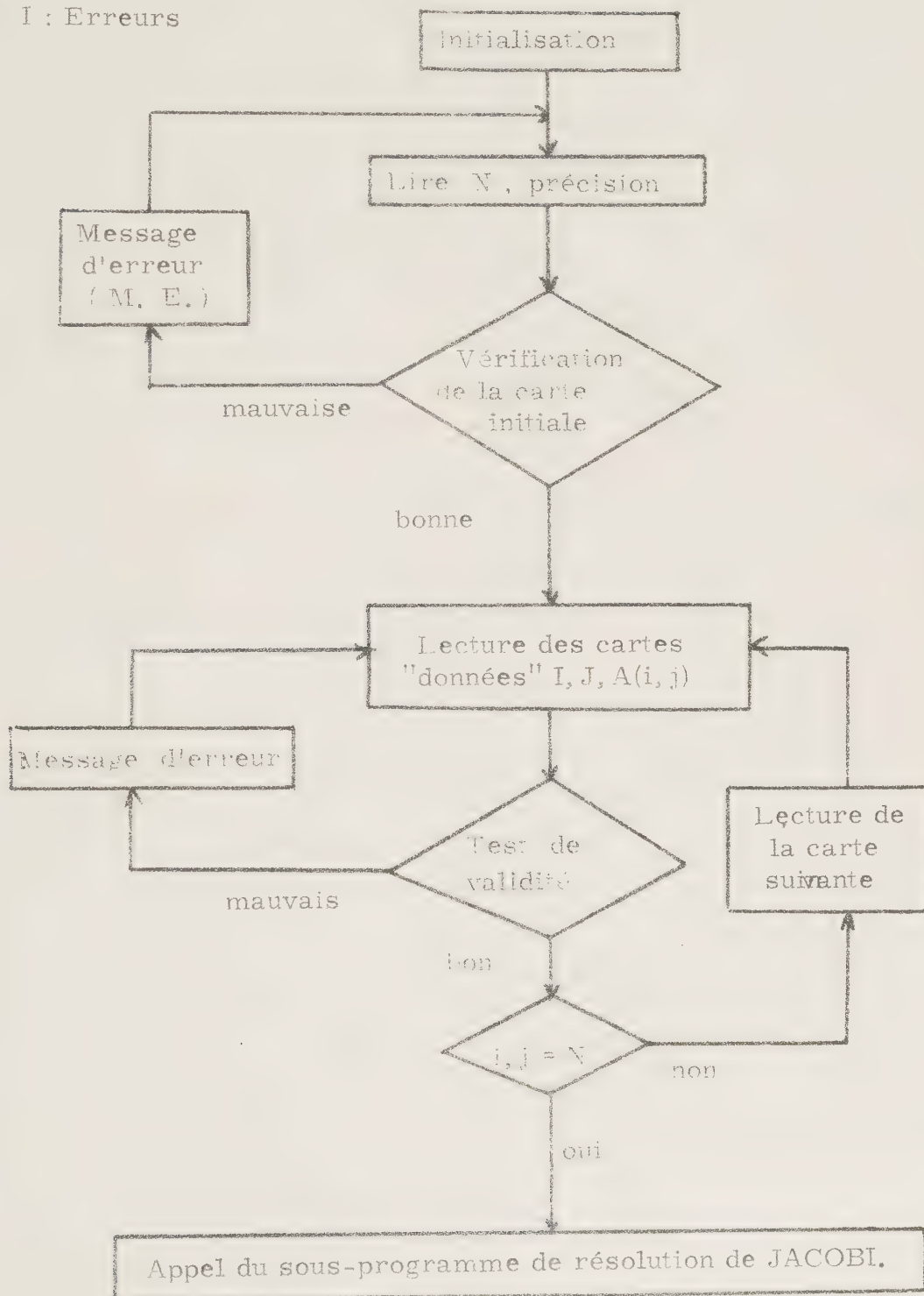
$$\operatorname{tg} 2\theta = 2 \frac{a_{mn}}{a_{mm} - a_{nn}}$$

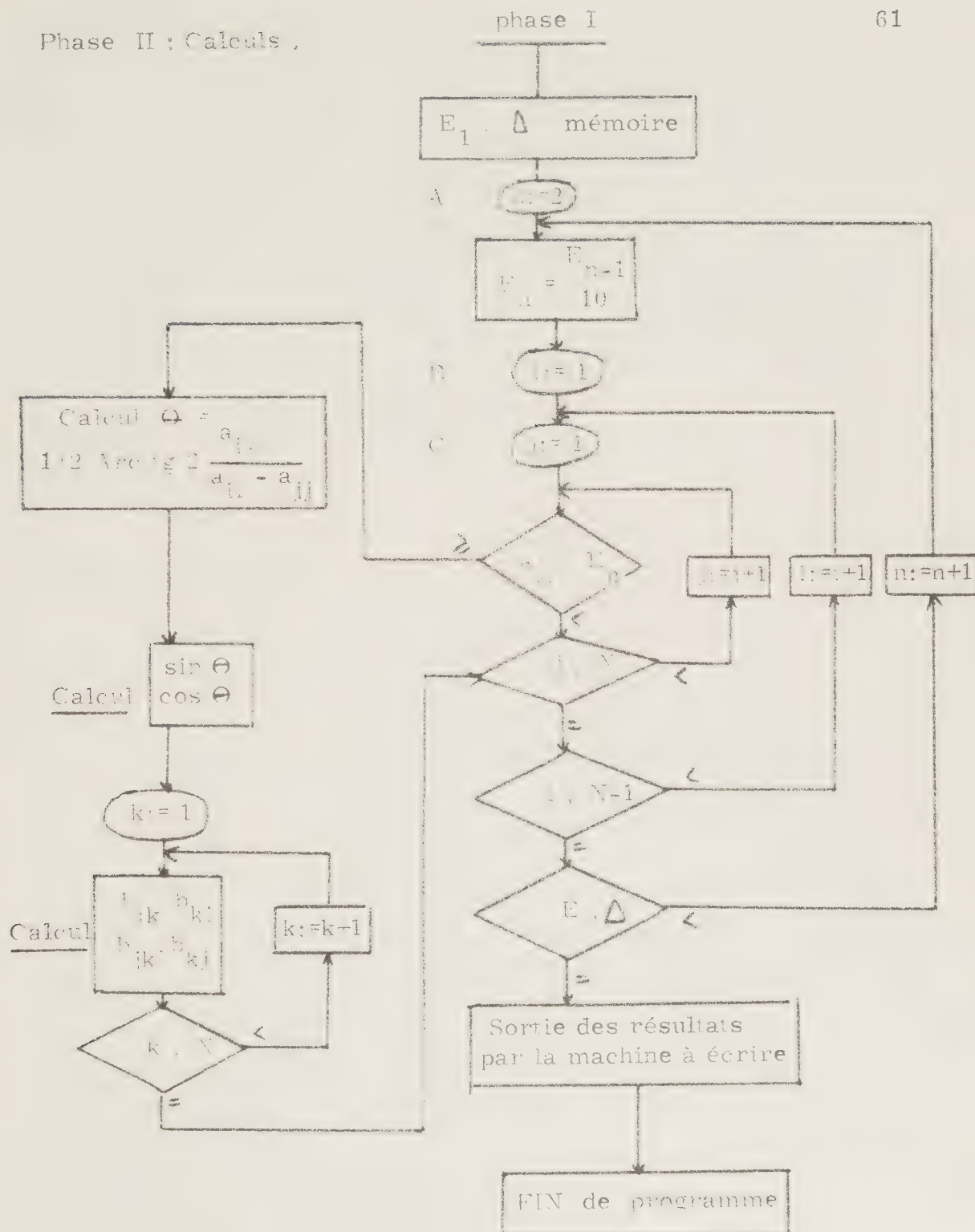
La relation $b_{mm}^2 + b_{nn}^2 = a_{mm}^2 + a_{nn}^2 + 2a_{mn}^2$ montre que la

somme des carrés des termes diagonaux est augmentée de la quantité positive $2a_{nn}^2$. La matrice est symétrique et la somme des carrés de tous les éléments n'est pas modifiée par une transformation du type JACOBI puisque cette quantité égale la somme des carrés des valeurs propres. De cette remarque on conclut que la somme des carrés des termes extradiagonaux est diminuée de la même quantité.

On conçoit que l'application de cette transformation à tous les termes extradiagonaux de module suffisant amènera la matrice, par un processus itératif aussi long que l'exige la précision, à une forme diagonale.

Phase I : Erreurs





PHASE 1 : ERREURS.

Le premier organigramme indique les opérations de détection des erreurs effectuées lors de la mise en mémoire des données et correspond au premier ensemble de cartes SPS placées dans le lecteur 1322 de l'ordinateur. Un bouclage du programme est réalisé tant que les indications des cartes "données" ne sont pas toutes introduites en mémoire. L'ordinateur signale un message d'erreur pour chaque carte incorrectement perforée; la machine à écrire connectée au pupitre tapera

CONTROL RECORD ERROR

et signalera à la suite le numéro de référence de la carte (I, J), ainsi que la cause d'erreur.

PHASE II : CALCULS.

Les programmeurs sont amenés à utiliser fréquemment des sous-programmes déjà "compilés" et les ordinogrammes de calcul qui leur sont liés présentent souvent les mêmes caractéristiques de lecture. Un rectangle concerne généralement une opération de calcul que la calculatrice électronique doit exécuter, les losanges indiquent des tests sur les données ou les résultats (ici comparaison avec la taille de la matrice puis avec l'erreur maximum tolérée). Dans les cases notées A, B et C on fixera des valeurs initiales aux indices tandis que le bouclage nécessite une augmentation de une unité de ces indices afin que l'ordinateur puisse travailler sur l'élément suivant. Les dernières opérations sont notées d'après une convention ALGOL où l'indication $i:=i+1$ impose à l'élément de gauche la valeur de droite $i:=2, i:=1 \dots$ ou $j:=j+1,$

$i:=i+1, \dots$

Les boucles de gauche du graphe de calcul correspondent à la recherche des éléments a_{ij} qui satisfont aux conditions $a_{ij} > \frac{1}{2} a_i$

cette recherche se fait élément par élément (itérations respectives sur l'indice j puis sur l'indice i). Un bouclage englobant les deux premiers est lié au processus itératif imposant une marge d'erreur en constante diminution (E_{n-1} , E_n , E_{n+1} ...); chaque élément sélectionné est traité par l'algorithme de JACOBI suivant les indications de la boucle de droite comportant un bouclage de calcul de variation d'indice k . Une fois ces conditions remplies chaque terme extradiagonal a un module inférieur à l'erreur tolérée; les éléments diagonaux fournissent aussi les valeurs propres recherchées qui sont extraites de la mémoire et transmises à l'opérateur par l'intermédiaire de la machine à écrire connectée au pupitre.

Le système de programmation employé.

La calculatrice numérique utilisée est un ordinateur IBM 1620 à caractères. La mémoire centrale, à tores magnétiques, présente une capacité totale de 26000 positions de mémoire. Pour nos calculs la transmission des données est réalisée par cartes perforées tandis que les résultats vont de l'ordinateur à l'opérateur par une machine à écrire placée sur le pupitre de la 1620 et commandée électriquement par l'ordinateur.

Un programme d'évaluation des valeurs propres par la méthode de JACOBI a été mis au point pour cette calculatrice par N. LEWIS de l'IBM Corporation sous le n° 5.0.0003. Le processus de calcul est établi dans le système de programmation symbolique ordinaire dit SPS. Ce système est mieux adapté aux calculs numériques que les langages généraux FORTRAN, GOTRAN ou le système de programmation digitale, car il s'intègre mieux à l'organisation logique de l'ordinateur et nécessite, pour une même résolution, un espace de mémoire plus restreint. On peut évaluer, par ce programme SPS les valeurs propres des matrices réelles et symétriques dont les ordres sont compris entre 2 et 51.

3. La préparation des données et les opérations d'entrée-sortie.

A. La notation flottante.

A l'exception de la taille N de la matrice carrée à traiter et des coordonnées matricielles I et J de l'élément numérique, toutes les données sont introduites en mémoire sous forme flottante normalisée standard. Une donnée numérique A occupe dix positions de mémoire et s'écrit $A = a \cdot 10^n$ où la mantisse a est un nombre compris entre un et 0,1 de huit chiffres significatifs au maximum. La caractéristique n intervient sous une forme dite "exposant + 50" et correspond aux deux premières positions de mémoire. Ainsi $1,41425 = 0,141425 \cdot 10^1$ est perforé:

51	14142500
----	----------

caractéristique mantisse

B. Les cartes du paquet "données".

1. La première carte.

Cette carte, perforée de la colonne 1 à la colonne 13, indique à l'ordinateur l'ordre de la matrice à traiter (pour la sélection des espaces de mémoire réservés aux données) ainsi que la précision que l'opérateur désire atteindre pour les résultats. En colonne 13 est perforée une marque d'enregistrement#.

2. les cartes "données matricielles"

Les colonnes 1 à 15 sont perforées de la façon suivante: 1 et 2 pour l'indice i de ligne de l'élément matriciel; 3 et 4 pour l'indice j de colonne, tandis que de 5 à 14 est placée la donnée sous forme flottante normalisée. Un "flag" sera perforé en ligne 11 et colonne 14 si la valeur numérique à introduire est négative; une marque d'enregistrement suit en colonne 15.

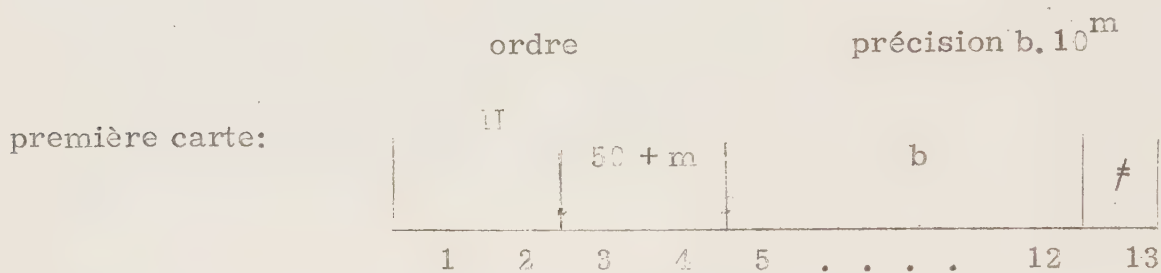
On remarquera qu'une matrice d'ordre N implique la perforation de $N(N+1)/2$ cartes qui correspondent aux éléments $A(1,1)$;

$A(1,2); \dots, A(1,n); A(2,2); \dots; A(n,n).$

3. La dernière carte.

Une marque d'enregistrement supplémentaire devra suivre la dernière carte "données matricielles" et sera perforée en colonne 1.

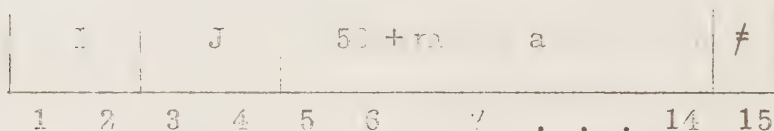
Représentation schématique des colonnes de perforation.



$$A = a \cdot 10^n$$

$N(N+1)/2$ cartes

"données matricielles"



dernière carte:



C. Recherche des erreurs de perforation.

Avant la phase de calcul un "listage" des cartes est effectué afin d'éliminer les erreurs éventuelles de perforation concernant les données numériques $A(I, J)$. D'autre part un processus de détection des erreurs pour: I, J , la perforation en colonne 15, ainsi que le nombre de colonnes utilisées (toujours égal à 15 pour les données matricielles) est incorporé au programme général. L'envoi de messages d'erreur au pupitre de commande de l'ordinateur permet une seconde correction des données et une mise en mémoire correcte à partir de la machine à écrire

connectée à l'ordinateur.

La sortie des résultats se réalise automatiquement une **fois** les bouclages d'itération accomplis jusqu'à la précision désirée. La machine à écrire "sort" de la mémoire en écriture flottante normalisée standard les valeurs propres, placées dans l'ordre même de leurs positions le long de la diagonale principale de la matrice

$$B_n = \begin{bmatrix} a_{11} & & & \\ & a_{22} & & \\ & & \ddots & \\ & & & a_{nn} \end{bmatrix}$$

D. Opérations générales du programme.

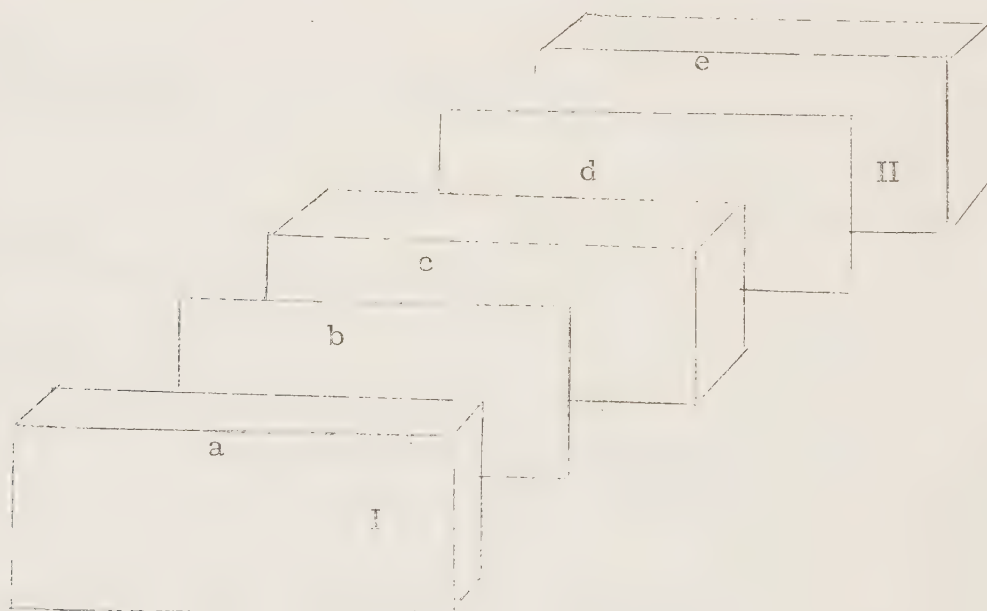
1. Au pupitre de commande.

- La clef n°1 figurera en position "ON" pour une entrée des informations réalisée par cartes.
- + La clef n°2 est placée en position "OFF", car nous ne désirons pas connaître l'angle de rotation θ choisi pour chaque matrice.
- La clef n°3 pourra être mise sur "ON" ou "OFF" suivant que l'opérateur désire ou non vérifier les données. Les précautions déjà prises lors de la phase I nous dispensent de cette nouvelle vérification (augmentant le temps de travail à l'ordinateur); aussi la clef 3 sera en position "OFF".
- La clef n°4 concerne l'entrée de données correctes en cas de messages d'erreur: la position ordinaire est "OFF". Lorsqu'une erreur est signalée, on frappe la donnée correcte à introduire sur le clavier de la machine à écrire connectée électriquement à l'ordinateur, tandis que l'erreur est automatiquement supprimée par une remise à zéro préliminaire des tores magnétiques qui contiennent l'information défectueuse.

2. Au lecteur de cartes

L'assemblage du programme général effectuera dans l'ordre suivant:

- La phase I : paquet de cartes (a) permettant l'introduction en mémoire des données ainsi que leur contrôle automatique une fois cette première opération terminée.
- L'ensemble "données":
 - La carte initiale (b) signale à l'ordinateur l'ordre matriciel et la précision exigée par l'opérateur.
 - Les $N(N+1)/2$ cartes données matricielles (c).
 - La dernière carte (d).
- La phase II: programme général (e) du traitement itératif de JACOBI.



Signalons qu'un dernier ensemble de cartes conduit au calcul des vecteurs propres de la matrice et n'est pas utilisé lors de ces passages au lecteur-perforateur 1622.

OPERATIONS SUCCESSIVES AU PUPITRE DE COMMANDE ET AU LECTEUR DE CARTES (1620 et 1622)

Avant la réalisation du programme général de résolution il faut effectuer une "remise à zéro" de l'ordinateur afin de libérer la mémoire des informations qui peuvent éventuellement s'y trouver provenant des manipulations antérieures.

Au pupitre de commande :

- 1 - On appuie sur la touche "RESET".
- 2 - On appuie sur la touche "INSERT". Ceci permet de sélectionner la machine à écrire initialement verrouillée. Celle-ci, libérée, est utilisable pour une entrée en mémoire manuelle.

- 3 - On introduit en mémoire l'instruction 31 00003 00002.

Cet ordre, écrit en langage machine directement assimilable par la calculatrice, indique un transfert de l'unité d'information de l'adresse 2 (c'est-à-dire un zéro) vers l'adresse 3. Cette opération devant se faire jusqu'à la rencontre d'une marque d'enregistrement les bouclages se répètent sans cesse et toutes les cellules de mémoire renferment l'information "zéro". On réalise un départ et un arrêt manuels par RELEASE, START puis STOP.

L'introduction des sous-programmes de phase I et II, ainsi que des données, se fait au lecteur de cartes connecté électriquement à l'ordinateur. Ce lecteur effectue la lecture des cartes successives qui lui sont présentées et transmet ces informations à la mémoire centrale sous forme d'impulsions électriques.

Les opérations sont:

- 1 - Chargement du paquet de cartes correspondant à la phase I (détection des erreurs) dans le magasin d'alimentation.
- 2 - Pression sur le bouton READER START pour la lecture intégrale des cartes.

L'ordinateur indiquera:

- Les opérations successives à effectuer concernant les clefs n° 1, 2, 3 et 4.
- Les diverses données à introduire au lecteur-perforateur.
- Les messages d'erreur éventuels.

3 - Les données introduites en mémoire sont traitées par le processus itératif de JACOBI par le placement au lecteur-perforateur du dernier paquet (phase II) qui est le programme général "calculs". Une fois cette lecture terminée, une pression sur START au pupitre de commande réalise les opérations successives des calculs comme l'indique l'ordinogramme n° 2. Les résultats finaux sont extraits de la mémoire par la machine à écrire. L'ordinateur indique également l'élément extradiagonal de plus grand module (nos calculs ont toujours abouti à des éléments extradiagonaux finaux inférieurs à 10^{-8}).

Durée des calculs.

Le temps d'exécution des deux programmes de phase I et II ne peut pas être évalué rigoureusement. Si la matrice traitée est d'ordre N , le nombre de rotations utilisé est en général limité à $1,3 N^2$ et dépend beaucoup du conditionnement de la matrice. Le temps correspondant à la mise en mémoire des données est d'environ $1,5 N^2$ secondes tandis que la durée d'exécution du programme principal est proportionnelle au cube de l'ordre matriciel et est, dans les calculs que nous avons effectués proche de $0,3 N^3$ secondes.

Chapitre sixième

RÉSULTATS RELATIFS AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES

ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS AUX HYDROCARBURES AROMATIQUES .

Les hypothèses et les méthodes examinées dans les chapitres précédents ont permis l'investigation de quelques hydrocarbures aromatiques. Pour chaque molécule, nous préciserons:

- 1) Sa structure géométrique plane par une indication schématique rappelant la position des divers noyaux benzéniques.
- 2) Les caractéristiques particulières de symétrie utilisées lors de l'application de la théorie des représentations au calculs des fonctions d'onde "de symétrie": éléments géométriques de symétrie et ordres correspondants.

Les résultats numériques, répartis en plusieurs colonnes, sont relatifs aux niveaux énergétiques:

a - La première colonne (x) indique les valeurs propres des matrices finales $M(x)$ définies page 52, dans l'ordre même où elles sont extraites de la mémoire de l'ordinateur et traduites de la notation flottante normalisée standard.

b - La seconde colonne (m) concerne le paramètre auxiliaire m lié à x par la relation $m = -x/(1 - Sx)$ et aux niveaux électroniques d'énergie par $E = \alpha + m \beta$, α et β désignant les intégrales de COULOMB et de liaison relatives au noyau benzénique.

c - Dans la troisième colonne sont portées les valeurs correspondantes de l'énergie électronique, exprimées en électron-volts, et déduites de m en adoptant les valeurs numériques : $\alpha = -6,45$ eV,

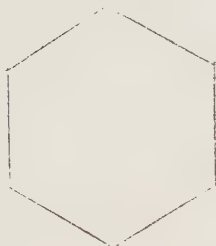
$\epsilon = -2,98$ eV tirées de WEISSBLUTH, "quantum aspects of polypeptides and polynucleotides", d'après des données de WACKS et DIBELER (14).

d - Dans une dernière colonne, indépendamment des résultats précédents, nous donnons les valeurs du paramètre m déterminées d'après les hypothèses de WHEELER, sans intervention de termes supplémentaires d'interaction entre orbitales. Ces valeurs ont déjà été déterminées antérieurement pour un certain nombre de molécules; nous les indiquons alors telles qu'elles sont proposées par E. FULLMAN (L1). Pour les autres, nous les avons calculées par les mêmes méthodes que pour le traitement plus précis. On pourra par confrontation des résultats des colonnes 2 et 4 étudier la modification qui résulte d'un traitement plus précis.

Nous avons pu conjointement vérifier l'exactitude du programme de traitement itératif des matrices symétriques et la validité de la méthode des représentations par fragmentation des déterminants séculaires. A cet effet nous avons étudié les molécules de benzène et de naphthalène: 1) par simple application de la théorie des groupes; 2) par une introduction directe à l'ordinateur de la matrice non réduite. Elles ont conduit à des résultats identiques.

---DEFINITION---

Structure :



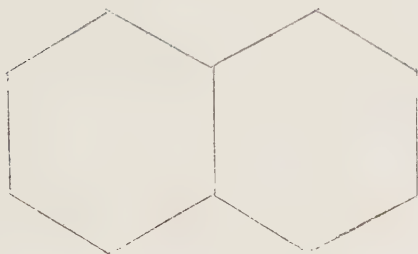
Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
 E , C_6 , C_6^2 , C_3 , C_6^4 , C_6^5 .
- Ordres matriciels : 1,1,1,1,1,1.

x	m	E (eV)	m
-2,6250	+1,5849	-8,5421	+1,3333
+1 6250	-2 7369	-2 8373	-4 0000
-0 6250	+0 5405	-7 1635	+0 8000
+1 1250	-1 5652	-4 3339	-1 3333
-0 6250	+0 5405	-7 1635	+0 8000
+1 1250	-1 5652	-4 3339	-1 3333

---M. PETALMIE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

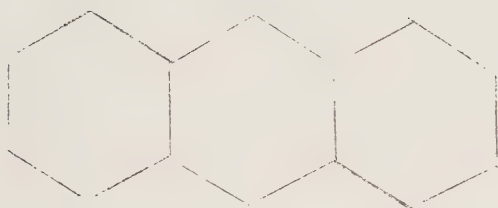
 E , $S(x)$, $S(y)$, $S(o)$.

- Ordres matriciels : 3,2,3,2.

x	m	E (eV)	m
-3,1818	+1,7721	-8,7892	+1,4614
+1 7428	-3 0865	-2 3732	-5 4273
-0 1250	+0 1212	-6 6100	+0 5353
+1 3059	-1 9390	-3 8905	-1 9321
-1 0399	+0 8197	-7 5320	+0 9827
+0 9332	-1 6172	-4 8433	-0 7309
-1 8082	+1 2453	-8 0938	+1 1520
+1 5000	-2 4000	-3 2820	-2 7170
-0 4992	+0 4438	-7 0358	+0 8000
+1 1631	-1 6400	-4 2852	-1 3333

---LUMINACENE---

Structure :



x

m

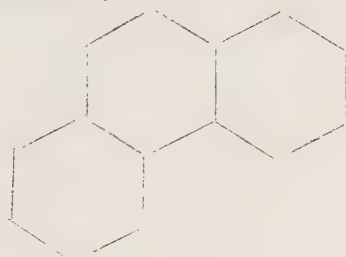
Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
E , S(x) , S(y) , S(o) .
- Ordres matriciels : 4,2,4,2.

		E (eV)	m
-1,3682	+1,0195	-7,7957	+1,0448
+1 8185	-3 3344	-2 0486	-6 0896
+0 1067	-0 1096	-6 3053	+0 3753
+0 7854	-0 9773	-5 1599	-0 4620
-3 4057	+1 8395	-8 8782	+1 5055
+1 3605	-2 0618	-3 7284	-2 1876
-1 2064	+0 9269	-7 6735	+1 0448
+1 4192	-2 1997	-3 5464	-2 1876
-2 4798	+1 5308	-8 4707	+1 3333
+1 6710	-2 8700	-2 6616	-4 0000
-0 6189	+0 5360	-7 1575	+0 8000
+1 1837	-1 6812	-4 2308	-1 3333
-0 4518	+0 4060	-6 9859	+0 8000
+1 1659	-1 6454	-4 2680	-1 3333

---PERMANANTHRENE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

 σ , C_2 .

- Ordres matriciels : 7,7.

x

m

E (eV)

m

Matrice 1

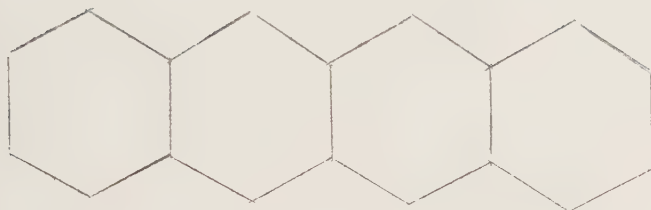
-1,0471	+0,8299	-7,5454	+0,9844
+1 0028	-1 3383	-4 6284	-0 9521
+1 6612	-2 8411	-2 6997	-3 8073
-3 4285	+1 8461	-8 8869	+1 5135
+1 2263	-1 7684	-4 1157	-1 5291
-0 1041	+0 1014	-6 5839	+0 5257
-1 5526	+1 1185	-7 9264	+1 0995

Matrice 2

-2 3817	+1 4926	-3 4205	+1 3112
+1 8037	-3 2850	-2 1138	-3 2221
-0 7303	+0 6176	-7 2652	+0 3203
+1 4594	-2 2978	-3 4169	-2 4413
+1 3430	-2 0218	-3 7313	-1 9387
-0 2046	+0 1946	-6 7069	+0 3455
+0 9485	-1 2433	-4 3098	-0 7131

---UNIFENACONE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

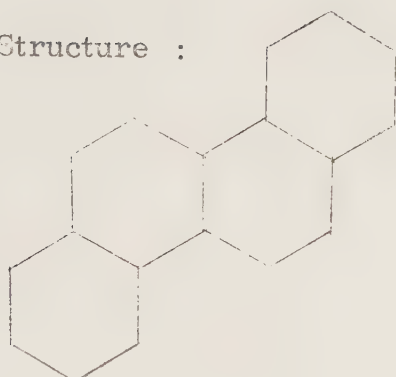
E , S(x) , S(y) , S(o) .

- Ordres matriciels : 5,4,5,4.

x	m	E (eV)	m
-2,0238	+1,3439	-8,2239	+1,2306
+1 6129	-2 7028	-2 8823	-3 1991
-0 3302	+0 3050	-6 8526	+0 6510
-0 4191	+0 3793	-6 9507	+0 8000
+1 3801	-2 1070	-3 6687	-2 3159
-3 5028	+1 8675	-8 9151	+1 5258
+1 0786	-1 4768	-4 5006	-0 9651
+1 1868	-1 6875	-4 2225	-1 3333
-1 2892	+0 9750	-7 7370	+1 0732
+1 8167	-3 3282	-2 0568	-6 4350
-2 8726	+1 6719	-8 6569	+1 4167
+1 7455	-3 0968	-2 3622	-4 8574
-0 8783	+0 7201	-7 4006	+0 9192
+1 2807	-1 8839	-3 9633	-1 7011
-1 0974	+0 8611	-7 5867	+0 9783
+0 6862	-0 8283	-5 3566	-0 3685
+1 3575	-2 0549	-3 7375	-1 9150
+0 2483	-0 2647	-3 1006	+0 2747

---CHEMIST---

Structure :

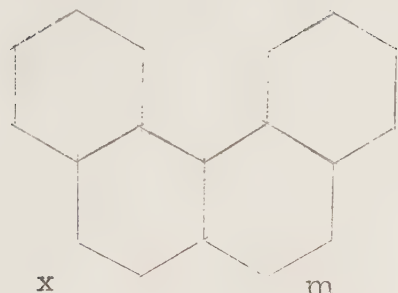
Caractéristiques

- Éléments de symétrie :
E , S(6) .
- Ordres matriciels : 9, 9.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-1,8790	+1,2784	-8,1375	+1,1934
+1 7375	-3 0718	-2 3953	-4 7217
+0 0046	-0 0046	-6 4439	+0 4603
-0 1784	+0 1708	-6 6755	+0 6613
-0 9702	+0 7808	-7 4807	+0 9730
+1 4817	-2 3535	-3 3434	-2 5035
+1 0496	-1 4230	-4 5717	-1 1205
-3 5574	+1 8829	-8 9354	+1 5381
+1 3117	-1 9517	-3 8738	-1 8949
<u>Matrice 2</u>			
-2 8098	+1 6504	-8 6286	+1 4049
+1 8295	-3 3715	-1 9996	-6 6596
-0 4075	+0 3698	-6 9382	+0 7181
+0 9136	-1 1840	-4 8871	-0 5978
-1 5630	+1 1238	-7 9335	+1 1118
+1 5636	-2 5671	-3 0614	-2 9589
-0 8694	+0 7142	-7 3927	+0 9327
+1 3001	-1 9262	-3 9075	-1 7480
+1 0428	+1 4106	-4 5880	-0 9880

---BENZ - 3.4 PHENANTHRENE---

Structure :

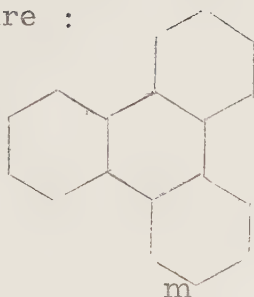
Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
E , S(z) .
- Ordres matriciels : 10, 8.

		E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-3,6271	+1,9022	-8,9609	+1,5411
+0 8656	-1 1046	-4 9919	-0 6615
-0 0476	+0 0471	-6 5121	+0 4971
+1 4031	-2 1611	-3 5974	-2 1876
-0 6795	+0 5801	-7 2158	+0 8771
+1 2211	-1 7577	-4 1298	-1 5621
-2 0577	+1 3587	-8 2435	+1 2267
+1 5868	-2 6301	-2 9783	-3 1730
-1 2423	+0 9479	-7 7012	+1 0448
+1 8418	-3 4135	-1 9441	-6 7167
<u>Matrice 2</u>			
+1 4303	-2 2263	-3 5112	-2 1876
-2 7052	+1 6138	-8 5802	+1 3923
+1 7259	-3 0356	-2 4430	-4 5828
-1 3212	+0 9932	-7 7610	+1 0448
+1 1724	-1 6586	-4 2607	-1 3333
-0 4606	+0 4131	-6 9952	+0 8000
-0 1282	+0 1242	-6 6140	+0 5681
+0 9917	-1 3186	-4 7095	-0 7934

---TRIPHENYLENE---

Structure :



Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

E , $S(z)$.

- Ordres matriciels : 9,9.

x

m

E (eV)

m

Matrice 1

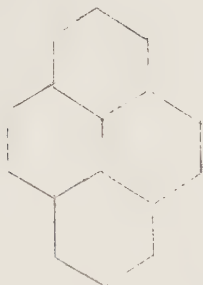
-3,6361	+1,9047	-8,9642	+1,5506
+1 6770	-2 8876	-2 6384	-3 8803
-1 2016	+0 9240	-7 6697	+1 0078
+0 9873	-1 3108	-4 7198	-0 8251
+ 1 3304	-1 9934	-3 8187	-1 8944
-2 4276	+1 5107	-8 4441	+1 3198
+1 0201	-1 3692	-4 6426	-1 1272
-1 0022	+0 8014	-7 5078	+0 9729
-0 1103	+0 1073	-6 5917	+0 5841

Matrice 2

+1 8347	-3 3893	-1 9761	-6 8998
-2 4121	+1 5047	-8 4362	+1 3198
+1 6644	-2 8505	-2 6373	-3 8803
-0 9947	+0 7966	-7 5015	+0 9729
-0 3569	+0 3276	-6 8825	+0 7209
+1 0143	-1 3588	-4 6563	-0 8251
-0 1094	+0 1065	-6 5905	+0 5841
+1 3221	-1 9749	-3 8431	-1 8944
+1 3946	-2 1410	-3 6238	-2 0316

---PYRENE---

Structure :

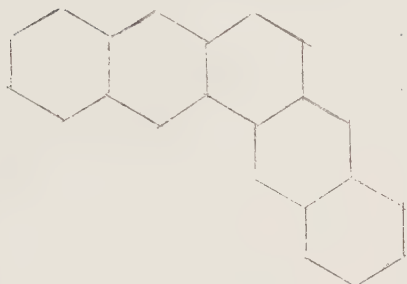
Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
E , C(x) , C(y) , C(z) .
- Ordres matriciels : 5, 3, 5, 3.

x	m	E (eV)	m
-3,6667	+1,9133	-8,9752	+1,5505
+1 4009	-2 1559	-8 6042	-2 0316
-0 3098	+0 2875	-6 8295	+0 7209
-1 2629	+0 9598	-7 7170	+1 0078
+1 1572	-1 6283	-4 3006	-1 3333
-2 4757	+1 5292	-8 4686	+1 3333
+1 8594	-3 4746	-1 8636	-6 8998
-0 5009	+0 4452	-7 0376	+0 8000
+1 7085	-2 9825	-2 5131	-4 0000
+1 1010	-1 5362	-4 4222	-1 1272
-0 8388	+0 6934	-7 3653	+0 9506
+1 5777	-2 6054	-3 0109	-3 2791
-2 0012	+1 3339	-8 2107	+1 2423
+1 2960	-1 9173	-3 9192	-1 8118
+0 8491	-1 0778	-5 0272	-0 5007
+0 0571	-0 0580	-6 3735	+0 4005

---PENTA-PHENE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
- E , S(z) .
- Ordres matriciels : 11,11.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-0,5511	+0,4843	-7,0893	+0,8000
+1 7698	-3 1743	-2 2599	-5 3229
-0 9691	+0 7801	-7 4797	+0 9439
+0 0868	-0 0887	-6 3329	+0 3941
-2 4561	+1 5217	-8 4587	+1 3333
+1 5325	-2 4844	-3 1706	-2 6584
+1 2948	-1 9146	-3 9227	-1 7875
-3 6016	+1 8952	-8 9516	+1 5440
+0 8545	-1 0866	-5 0157	-0 5988
+1 2001	-1 7144	-4 1869	-1 3333
-1 4017	+1 0385	-7 8208	+1 0928

Matrice 2

-3 0590	+1 7334	-8 7381	+1 4538
+1 8199	-3 3391	-2 0424	-6 7709
60 9903	+0 7937	-7 4977	+0 9748
+0 0629	-0 0639	-6 3657	+0 4608
-1 6298	+1 1580	-7 9786	+1 1413

x	m	E (eV)	m
+1,32 52	-1,9819	-3,8339	-1,9019
+1 6970	-2 9475	-2 5593	-4 0000
+1 2062	-1 7269	-4 1705	-1 3333
+1 4237	-2 2104	-3 5322	-2 4090
-0 4570	+0 4101	-6 9913	+0 8000
+0 8393	-1 0621	-5 0380	-0 4808

---PENTACENE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
E , S(x) , S(y) , S(o) .
- Ordres matriciels : 3,5,6,5.



x	m	E (eV)	m
---	---	--------	---

Matrice 1

+1,3934	-2,1383	-3,6275	-2,3885
-3,6029	+1 8955	-8 9521	+1 5368
-0 9326	+0 7563	-7 4493	+0 9347
+1 2211	-1 7576	-4 1300	-1 3333
-2 4768	+1 5296	-8 4691	+1 3333
+0 6328	-0 7517	-5 4578	-0 2325

Matrice 2

+1 3330	-1 9992	-3 8110	-1 9321
-3 1109	+1 7499	-8 7599	+1 4614
-0 3891	+0 4546	-6 9181	+0 8000
+0 9798	-1 2977	-4 7371	-0 7309
-1 6757	+1 1810	-8 0089	+1 1520

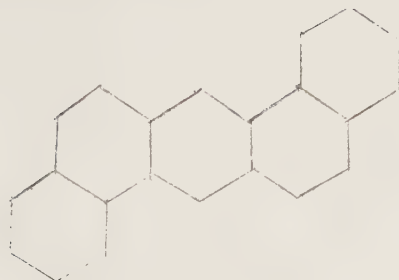
Matrice 3

-1 3132	+0 9886	-7 7550	+1 0885
+1 6961	-2 9446	-2 5631	-4 0000
+1 3217	-1 9739	-3 8544	-1 7548

x	m	E (eV)	m
+0 3380	-0,3692	-5,9726	+0,2083
+1 8140	-3 3193	-2 0685	-6 6348
-0 6106	+0 5298	-7 1493	+0 8000
<u>Matrice 4</u>			
-1 0271	+0 8173	-7 5288	+0 9827
+1 7694	-3 1730	-2 2616	-5 4273
+1 1911	-1 6962	-4 2110	-1 3333
-0 1254	+0 1216	-6 6105	+0 5353
+1 5390	-2 5014	-3 1481	-2 7170

---DIBENZANTHRAcene 1,2,5,6---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
E , $S(2)$.
- Ordres matriciels : 11, 11.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-2,3098	+1,4643	-8,3828	+1,3065
+1 5525	-2 5372	-3 1009	-2 7170
-0 3302	+0 3050	-6 8526	+0 7169
-0 6232	+0 53 92	-7 1618	+0 8000
-1 3100	+0 9868	-7 7526	+1 0974
+1 7884	-3 2347	-2 1802	-5 4273
+1 2516	-1 8216	-4 0455	-1 8360
-3 6273	+1 9023	-8 9610	+1 5467
+0 8716	-1 1145	-4 9788	-0 5606
+0 8535	-1 2693	-4 7745	-0 7309
+1 4098	-2 1772	-3 5761	-1 9321

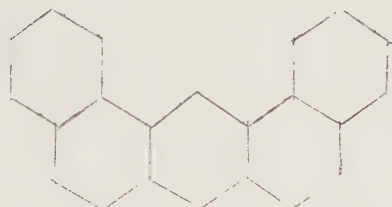
Matrice 2

-3 1008	+1 7467	-8 7557	+1 4614
+1 6529	-2 8168	-2 7318	-3 7677
-1 7797	+1 2317	-8 0759	+1 1520
+1 8193	-3 3369	-2 0452	-6 8196
-0 7599	+0 6386	-7 2929	+0 9527

x	m	E (eV)	m
+1, 4108	-2,1796	-3,5729	-2,4316
-1 1864	+0 9150	-7 6578	+0 9827
+0 0797	-0 0813	-6 3427	+0 4379
+1 2381	-1 7931	-4 0831	-1 3333
-0 0608	+0 0599	-6 5290	+0 5353
+1 0440	-1 4127	-4 5853	-1 1175

---DIBENZANTHRAcene 1.2.7.8---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

 $E, C_2(z).$

- Ordres matriciels : 12, 12.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-3,6105	+1,8976	-8,9549	+1,5467
+1 7839	-3 2200	-2 1996	-5 4273
+0 0746	-0 0760	-6 3497	+0 4379
+0 8734	-1 1175	-4 9749	-0 5606
-0 0434	+0 0430	-6 5067	+0 5353
+1 5410	-2 5066	-3 1413	-2 7170
-3 0980	+1 7458	-8 7545	+1 4614
+1 0559	-1 4345	-4 5564	-1 1175
-0 4852	+0 4327	-7 0211	+0 8000
+1 8305	-3 3749	-1 9951	-6 8247
-2 3232	+1 4696	-8 3899	+1 3065
+1 1990	-1 7123	-4 1897	-1 3333
<u>Matrice 2</u>			
-1 7238	+1 2046	-8 0401	+1 1501
+1 6593	-2 8356	-2 7071	-3 7677
-1 4423	+1 0601	-7 8493	+1 0974

x	m	E (eV)	m
+1,4489	-2,2719	-3,4511	-2,4316
-0 4095	+0 3715	-6 9403	+0 7169
+0 9504	-1 2466	-4 8044	-0 7309
-0 9801	+0 7862	-7 4891	+0 9827
+1 3361	-2 0062	-3 8018	-1 9321
-0 9554	+0 7712	-7 4679	+0 9527
+1 3183	-1 9663	-3 8545	-1 8360

---PICHIN---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

 $E, S(z)$.

- Ordres matriciels : 11, 11.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-2,3155	+1,4665	-8,3856	+1,3047
+1 4964	-2 3907	-3 2942	-2 5604
-0 5712	+0 4998	-7 1097	+0 8000
+1 0798	-1 4790	-4 4977	-1 0947
-1 6032	+1 1445	-7 9607	+1 1229
+1 7821	-3 2142	-2 2073	-5 3896
+1 3624	-2 0662	-3 7226	-2 0735
-3 6492	+1 9083	-8 9689	+1 5516
+0 0189	-0 0189	-6 4250	+0 4460
+0 9604	-1 2639	-4 7817	-0 8197
-0 8030	+0 6687	-7 3327	+0 9240
<u>Matrice 2</u>			
-3 0775	+1 7393	-8 7459	+1 4587
+1 6645	-2 2507	-2 6870	-3 7532
-1 5647	+1 1247	-7 9346	+1 1090
-0 3124	+0 2898	-6 2325	+0 7075

x	m	E (eV)	m
-1,0897	+0,8564	-7,5804	+1,0180
+1 8326	-3 3822	-1 9854	-6 9200
+1 4954	-2 3883	-3 2974	-2 4894
+1 2895	-1 9030	-3 9380	-1 7176
+1 1342	-1 5830	-4 3604	-1 3333
-0 0550	+0 0542	-6 5216	+0 5814
+0 9211	-1 1966	-4 8705	-0 5739

---PIMYLIDITE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :
E , S(x) , S(y) , S(o) .
- Ordres matriciels: 3, 4, 6, 4.

x	m	E (eV)	m
-3, 8660	+1, 9659	-9, 0450	+1, 5715
+1 9970	-3 9880	-1 1858	-7 3344
-0 5494	+0 4830	-7 0876	+0 8000
-1 5492	+1 1167	-7 9241	+1 1078
-2 9324	+1 5920	-8, 6834	+1 4118
+1 8152	-3 3232	-2 0634	-4 8006
-0 2476	+0 2332	-6 7578	+0 8000
-0 4051	+0 3678	-6 9355	+0 8000
+1 5435	-2 5134	-3 1323	-2 6489
+0 8506	-1 0803	-5 0240	-1 3333
+1 2055	-1 7255	-4 1723	-1 3333
+1 1579	-1 6297	-4 2988	-1 3333
+1 6255	-2 7382	-2 8356	-3 5450
-2 1730	+1 4081	-8 3087	+1 2786
+1 4617	-2 2787	-3 4421	-2 4832
-0 5453	+0 4799	-7 0835	+0 8000
+0 2286	-0 2425	-6, 1299	+0 3196
-1 5873	+1 1364	-7 9500	+1 1396
+1 1862	-1 6863	-4 2240	-1 3333
+0 7537	-0 9286	-5 2242	-0 3803

---FLEXACENE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

 E , $C(x)$, $C(y)$, $C(o)$.

- Ordres matriciels : 7, 3, 7, 3.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
+1,2889	-1,9016	-3,9398	-1,5975
-2,7621	+1,6339	-2,6267	+1,3948
-0,3756	+0,3434	-3,9033	+0,6963
+0,9043	-1,1334	-4,9077	-0,5734
-3,6160	+1,8991	-8,9569	+1,5433
+1,3954	-2,1430	-3,6212	-2,4038
-1,4479	+1,0631	-7,8532	+1,0917

Matrice 2

+1,3545	-2,0480	-3,7466	-2,0237
-3,2644	+1,7975	-8,8216	+1,4882
-0,8093	+0,6731	-7,3335	+0,8881
+1,1352	-1,5849	-4,3579	-1,0689
-2,1188	+1,3851	-8,2783	+1,0977
+0,5793	-0,6781	-5,5549	-0,1769

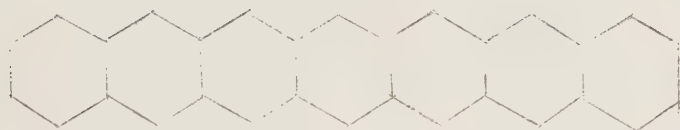
Matrice 3

-1,3462	+1,0072	-7,7793	+1,0205
+1,7394	-3,9779	-2,3872	-5,8161

x	m	E (eV)	m
+1,2001	-1,7144	-4,1370	-1,3333
+0 0159	-0 0160	-3 4239	+0 4453
+1 4263	-2 3906	-3 2944	-2 4331
-0 8039	+0 6694	-7 3336	+0 3731
+1 8154	-3 3240	-2 0623	-3 7590
<u>Matrice 4</u>			
-1,1225	+0 8735	-7 6070	+0 9138
+1 7848	-3 2228	-2 1959	-6 1311
+1 2943	-1 9134	-3 9243	-1 6525
-0 4019	+0 3652	-3 9320	+0 8000
+1 6400	-2 7797	-2 7808	-3 4194
+0 3933	-04361	-5 8743	+0 1625

---HEPTACENE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

E , S(x) , S(y) , S(o) .

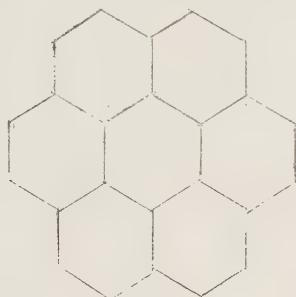
- Ordres matriciels : 8,7,8,7.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
+1,3248	-1,9809	-3,8353	-1,7896
-2 9780	+1 7071	-8,7033	+1 4344
-0 7247	+0 6135	-7 2599	+0 8836
+1 0694	-1 4596	-4 5233	-0 8757
-3 6577	+1 9106	-8 9720	+1 5476
+0 5479	-0 6348	-5 6121	-0 1389
-1 8663	+1 2725	-8 1298	+1 2020
+1 3986	-2 1506	-3 6112	-2 1877
<u>Matrice 2</u>			
+1 3666	-2 0758	-3 7100	-2 1877
-3 3622	+1 8267	-8 8613	+1 5055
-1 2550	+0 9553	-7 7109	+1 0448
+1 2236	-1 7628	-4 1231	-1 3333
-2 4309	+1 5120	-8 4458	+1 3333
+0 8326	-1 0515	-5 0620	-0 4621
-0 3587	+0 3292	-6 8845	+0 8000

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 3</u>			
-1,3557	+1,9125	-7,7865	+1,1037
+1 7644	-3 1569	-2 2828	-5 0725
+1 2784	-1 8790	-3 9697	-1 5831
+0 4384	-0 4923	-5 8002	+0 1299
+1 6003	-2 6674	-2 9291	-3 0127
-0 2447	+0 2306	-6 7544	+0 6090
+1 8166	-3 3279	-2 0571	-6 8418
-0 9326	+0 7563	-7 4483	+0 9445
<u>Matrice 4</u>			
-1 1884	+0 9162	-7 6594	+1 0448
+1 7930	-3 2496	-2 1605	-6 0897
+1 4506	-2 2760	-3 4457	-2 4626
+0 1198	-0 1235	-6 2369	+0 3753
+1 6953	-2 9424	-2 5661	-4 0000
-0 6062	+0 5264	-7 1449	+0 8000
+1 2019	-1 7181	-4 1821	-1 3333

---CONCLURE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

 E , $S(x)$, $S(y)$, $S(o)$.

- Ordres matriciels : 7,5,7,5.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-1,7488	+1,2168	-8,0562	+1,1807
+1 7848	-3 2227	-2 1960	-4 9601
+0 0410	-0 0414	-6 3954	+0 4752
-4 0213	+2 0053	-0 0970	+1 6030
+1 1855	-1 6849	-4 2259	-1 3333
+1 3139	-1 9565	-3 8674	-1 7436
-1 4440	+1 0610	-7 8505	+1 1150
<u>Matrice 2</u>			
+0 9276	-1 2077	-4 8559	-0 6232
+1 5651	-2 5711	-3 0561	-2 8820
-2 8540	+1 6656	-8 6486	+1 4253
-0 7550	+0 6351	-7 2384	+0 9315
-0 3907	+0 3560	-6 9199	+0 8000
<u>Matrice 3</u>			
-2 8737	+1 6723	-8 6574	+1 4253
+1 4861	-2 3646	-3 3287	-2 5020
-0 7171	+0 6081	-7 2527	+0 8000

x	m	E (eV)	m
+1,5708	-2,5864	-3,0359	-2,8820
+0 9363	-1 2224	-4 8364	-0 6232
-0 4998	+0 3634	-3 9297	+0 8000
+1 8794	-3 5451	-1 7705	-8 0764
<u>Matrice 4</u>			
+1 7529	-3 1202	-2 3313	-4 9601
-1 7235	+1 2045	-8 0399	+1 1807
+0 0405	-0 0109	-6 3960	+0 4752
+1 2318	-1 7799	-4 1006	-1 3333
+1 1613	-1 6364	-4 2899	-1 3333

---ANTHANTRENE---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

 $E, \sigma(c).$

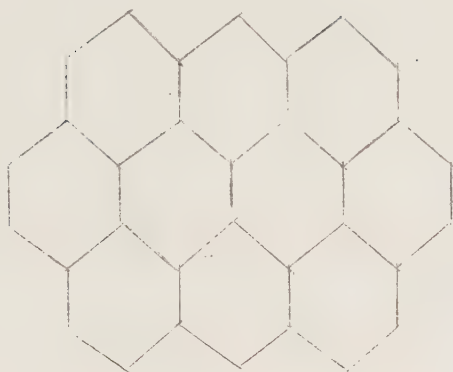
- Ordres matriciels : 11, 11.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-1,9644	+1,3174	-8,1990	+1,2305
+1 7801	-3 2075	-2 2161	-5 2025
-0 7659	+0 6428	-7 2983	+0 9289
+1 2708	-1 8626	-3 9913	-1 7346
-1 4822	+1 0815	-7 8775	+1 1089
+1 3323	-1 9977	-3 8130	-1 7812
-3 8430	+1 9600	-9 0372	+1 5853
+1 6609	-2 8402	-2 7009	-3 8660
-0 2597	+0 2439	-6 7719	+0 7178
+1 0481	-1 4202	-4 5754	-0 9232
+0 2231	-0 2362	-6 1382	+0 2712
<u>Matrice 2</u>			
-2 9850	+1 7094	-8 7064	+1 4446
+1 8634	-3 4884	-1 8452	-7 6449
-0 1941	+0 1852	-6 6944	+0 6316
+0 7599	-0 9380	-5 2118	-0 3138

x	m	E (eV)	m
-0,6332	+0,5467	-7,1716	+0,8649
+1 6115	-2 6988	-2 8375	-3 1984
-2 3241	+1 4707	-8 3984	+1 8181
+1 4938	-2 2330	-3 3044	-2 4890
-0 9709	+0 7813	-7 4218	+0 9421
+1 1087	-1 5339	-4 4252	-1 1137
+1 2705	-1 9619	-3 8923	-1 5239

---CVALENT---

Structure :

Caractéristiques

- Eléments de symétrie :

- E , $S(x)$, $S(y)$, $S(o)$.

- Ordres matriciels : 9, 7, 9, 7.

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 1</u>			
-0,2851	+0,2661	-6,8013	+0,6833
+1 4929	-2 4819	-3 3058	-2 3908
+0 8129	-1 0202	-5 1033	-0 3666
-2 3793	+1 4919	-8 8193	+1 3333
-4 1642	+2 0402	-9 1431	+1 6264
+1 8208	-3 3422	-2 0332	-6 6221
+1 2480	-1 8140	-4 0556	-1 5677
-0 5554	+0 4876	-7 0937	+0 8000
-1 7277	+1 2065	-8 0423	+1 1915
<u>Matrice 2</u>			
-1 4190	+1 0474	-7 8326	+1 0995
+1 6846	-2 9104	-2 6083	-3 8073
+1 2731	-1 8675	-3 9849	-1 5991
-3 3613	+1 8265	-8 8609	+1 5135
+1 0711	-1 4628	-4 5591	-0 9521
+0 0103	-0 0104	-6 4363	+0 5257
-1 0258	+0 8164	-7 5277	+0 9844

x	m	E (eV)	m
<u>Matrice 3</u>			
-1,3378	+1,0025	-7,7733	+1,0890
+1 7019	-2 9624	-2 5396	-3 9998
-0 5689	+0 4981	-7 1075	+0 8788
+1 1212	-1 5578	-4 3937	-1 0380
-3 9732	+1 7379	-8 7440	+1 4617
+1 8992	-3 6160	-1 6738	-8 7073
+0 2369	-0 2518	-6 1177	+0,3098
+1 5732	-2 5848	-3 0380	-2 9475
+1 2035	-1 7215	-4 1777	-1 3333
<u>Matrice 4</u>			
-2 2703	+1 4484	-3 3619	+1 3112
+1 8188	-3 3349	-2 0468	-5 4308
-0 5711	+0 4908	-7 1087	+0 8886
+1 4959	-2 3896	-3 2957	-2 4419
+0 9804	-1 2986	-4 7358	-0 7131
0 1328	+0 1285	-6 6196	+0 6450
+1 3835	-2 1151	-3 6580	-1 9387

Chapitre septième

SYSTEMES DERIVES DES MOLECULES AROMATIQUES
PAR SUBSTITUTION D'HETEROATOMES .

SYSTEMES DERIVES DES MOLECULES AROMATIQUES PAR SUBSTITUTION D'HETEROATOMES.

Lorsque la molécule que nous étudions dérive de l'hydrocarbure conjugué par l'introduction d'un ou de plusieurs atomes autres que le carbone, comme l'azote, il n'est plus permis de supposer les intégrales de COULOMB égales. On doit aussi admettre, mais dans une mesure plus faible, que l'intégrale de liaison entre l'hétéroatome et l'atome de carbone voisin est différente de l'intégrale correspondante entre deux carbones; cette remarque s'étend évidemment aux atomes plus éloignés dans la molécule.

Il est logique de raisonner de même pour les intégrales de recouvrement entre deux orbitales, voisines ou non.

L'écart de telles intégrales avec les valeurs prises ordinairement pour les systèmes moléculaires carbonés peut être caractérisé par l'introduction de paramètres h_x et h_{cx} où l'indice x est relatif à l'hétéroatome et l'indice c au carbone:

$$\alpha_x = \alpha_o + h_x \beta_o \quad (1)$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta_o \quad (2)$$

Aucune hypothèse précise n'a été émise concernant les intégrales de recouvrement. On peut proposer une proportionnalité entre S_{cx} et S_o identique à la relation établie entre les intégrales de liaison. Les relations (1) et (2) sont complétées par:

$$S_{cx} = k_{cx} S_o \quad (3)$$

Nous nous bornerons à considérer quelques molécules dérivées des hydrocarbures par remplacement de certains groupements CH par

de l'azote dans un cycle.

VALEURS ATTRIBUEES A k_{cx} et h_x .

1. Le paramètre k_{cx} .

Les valeurs de k_{cx} dépendent essentiellement de la distance de liaison entre l'atome C et l'hétéroatome X. Dans son ouvrage, STREITWIESER (L 4) a réuni une série de résultats relatifs à ce paramètre obtenus par des méthodes très diverses. Pour le cas que nous considérerons on aura des liaisons CN et l'on peut prendre:

$$k_{cn} = 0,80$$

2. Le paramètre h_x .

Dans le premier traitement des composés hétéroatomiques par la méthode des orbitales moléculaires, WHELAND et PAULING (17) ont indiqué comment on pouvait connaître les valeurs relatives de ce paramètre. Le long d'une ligne du tableau périodique des éléments l'augmentation de la charge nucléaire n'est pas entièrement compensée par l'effet d'écran des électrons supplémentaires; l'action du potentiel nucléaire s'accroît et est cause d'une augmentation correspondante de l'intégrale de COULOMB.

MULLIKEN (15) (16) suggère une proportionnalité entre h_x et la différence des électronégativités des deux atomes liés, ce qui rend compte de la remarque précédente;

$$h_x = A (\chi_x - \chi_c)$$

avec une constante A voisine de l'unité.

PRITCHARD et SKINNER (31) ont établi une liste des électronegativités d'atomes ou d'ions déterminées par divers auteurs et par différentes méthodes: procédés de thermodynamique chimique (PAULING et HAUSSINSKY), potentiel électrique des liaisons covalentes (GORDY). STREITWIESEF a également proposé diverses valeurs.

Nous prendrons:

$$h_n = 0,65.$$

Le paramètre inductif auxiliaire.

Dans leur étude de la substitution "carbone-hétéroatome" WHELAND et PAULING (17) ont admis qu'il était nécessaire d'inclure un effet inductif de l'hétéroatome sur le carbone qui lui est lié. On peut considérer que l'atome le plus électronegatif "polarise" la liaison en intensifiant l'effet électronegatif du carbone. Ceci revient à assigner au carbone lié au noyau étranger une valeur d'intégrale de COULOMB donnée par une relation analogue à celle qui a été définie pour l'hétéroatome:

$$\alpha_c = \alpha_o + h'_x \cdot \beta_o = \alpha_o + \sum h_x \cdot \beta_o$$

où $\sum h_x$ désigne une fraction de la valeur de h_x pour l'hétéroatome associé. DEWAR (18) a montré que l'hétéroatome affecte non seulement le carbone adjacent mais également les autres atomes de carbone suivant un effet de "polarisation" en chaîne qui obéit à la loi:

$$h'_x = \sum^n h_x,$$

n désignant le degré de la liaison C-X, suivant le nombre de noyaux placés entre l'hétéroatome et le carbone considéré.

Cette méthode a été justifiée par JAFFE (19). Bien que critiquée théoriquement par Mc. WEENY, elle constitue une très bonne

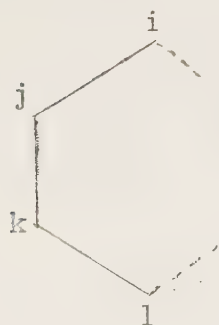
approximation; aussi la conserverons-nous en prenant $\delta = 1/3$.

Les approximations employées.

Les hypothèses de base sur la méthode L. C. A. O. sont conservées (combinaison linéaire des orbitales atomiques, délocalisation des électrons faiblement liés, aucune interaction entre orbitales de types différents). On supposera également, comme nous l'avons fait pour les hydrocarbures aromatiques simples, l'équidistance entre atomes voisins avec une distance de référence qui est celle du benzène. On conserve ainsi la même structure géométrique de la molécule, avec ou sans hétéroatome. La nouvelle molécule dérivera de l'hydrocarbure aromatique correspondant par simple substitution, dans un cadre moléculaire inchangé, de l'atome de carbone par l'hétéroatome. Seules les intégrales coulombiennes, de liaison et de recouvrement seront perturbées suivant les hypothèses de calcul proposées.

La présence de plusieurs hétéroatomes modifiera ces intégrales par des additions algébriques de termes, dans un sens ou dans l'autre, suivant les positions respectives de ces hétéroatomes et la façon dont les atomes de carbone de la molécule sont polarisés par ces atomes étrangers.

L'exemple d'une molécule ayant la structure du benzène et comportant un hétéroatome X donne:



$$\begin{aligned}\alpha_{ii} &= \alpha_o + h_x \beta_o \\ \alpha_{jj} &= \alpha_o + \delta h_x \beta_o \\ \alpha_{kk} &= \alpha_o + \delta^2 h_x \beta_o \\ \alpha_{ll} &= \alpha_o + \delta^3 h_x \beta_o\end{aligned}$$

On a en définitive les tableaux suivants :

Intégrales de Coulomb et de liaison :

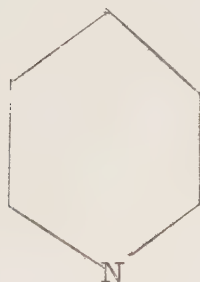
α_{mn}	<u>m</u>	i	j	k	l
<u>n</u>					
i		$\alpha_o + h_x \beta_o$	$k_{cx} \beta_o$	$0,2 k_{cx} \beta_o$	$0,1 k_{cx} \beta_o$
j			$\alpha_o + \delta h_x \beta_o$	β_o	$0,2 \beta_o$
k		(symétrie)		$\alpha_o + \delta^2 h_x \beta_o$	β_o
l					$\alpha_o + \delta^3 h_x \beta_o$

Intégrales de recouvrement :

S_{mn}	<u>m</u>	i	j	k	l
<u>n</u>					
i		1	$k_{cx} S_o$	$0,04 k_{cx}$	$0,02 k_{cx}$
j			1	s_o	$0,04$
k		(symétrie)		1	s_o
l					1

---PYRIDINE---

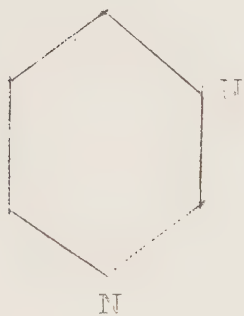
Structure :



x	m	E (eV)
-1,0208	+0,8132	-7,5235
+0 9033	-1 1668	-4 9098
+1 6985	-2 9520	-2 5534
-0 8565	+0 7055	-7 3812
-0 0408	+0 0403	-6 5033
-3 9295	+1 9822	-9 0665

---PYRIMIDINE---

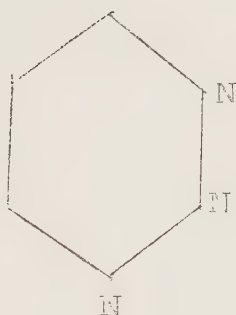
Structure :



x	m	E (eV)
-5,3149	+2,2823	-9,4627
-0 4590	+0 4118	-6 9935
+1 0876	-1 4937	-4 4783
-1 6880	+1 1871	-8 0169
+1 0170	-1 3637	-4 6499
-0 8840	+0 7240	-7 4056

---TRIAZINE 1,2,3 ---

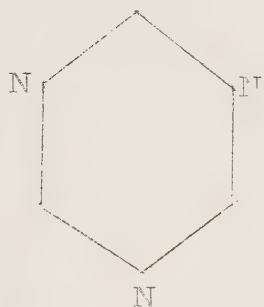
Structure :



x	m	E (eV)
-4,1215	+2,0323	-9,1327
-1 8454	+1 2628	-8 1169
-2 2117	+1 4242	-8 3300
+0 5583	+0 4899	-7 0967
+1 0313	-1 3895	-4 6158
+0 0206	-0 0207	-6 4226

---TRIAZINE 1.3.5 ---

Structure :

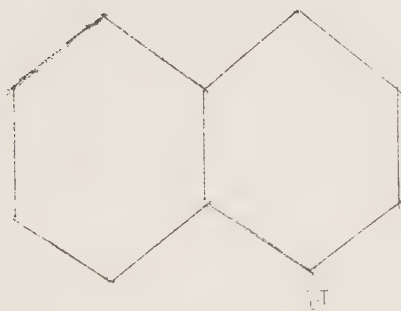


x	m	E (eV)
---	---	--------

+0,2087	-0,2202	-6,1594
-4 5897	+2 1373	-9 2712
-0 3191	+0 2955	-6 8401
-2 4128	+1 5050	-8 4366
-0 3191	+0 2955	-6 8401
-2 4128	+1 5050	-8 4366

--- QUINOLEINE ---

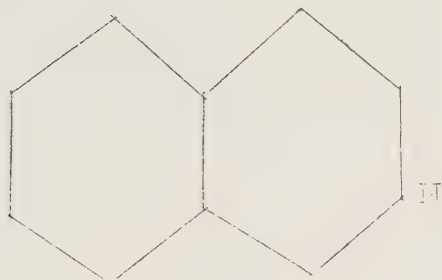
Structure :



x	m	E (eV)
+1,3946	-2,1411	-3,6238
-0 5434	+0 4784	-7 3814
-3 8033	+1 9496	-9 0234
+0 3994	-0 4438	-5 8642
-2 2435	+1 4373	-8 3473
+1 0688	-1 4585	-4 5248
-0 7525	+0 6333	-7 2860
+1 6366	-2 7700	-2 7935
-1 5612	+1 1229	-7 9323
+1 0087	-1 3488	-4 6696

--- ISOQUINOLEINE ---

Structure :



x	m	E (eV)
+0,8535	-1,0850	-5,0178
-0,9553	+0,7711	-7,4679
-3,6833	+1,9176	-8,9812
+0,4110	-0,4581	-5,8453
-0,3389	+0,3544	-6,9179
+1,6987	-2,9525	-2,5527
-2,4167	+1,5065	-8,4386
+1,2138	-1,7426	-4,0498
+1,3512	-2,0405	-3,7565
-1,3298	+0,9980	-7,7674

Chapitre huitième

EXAMEN DES RESULTATS - CONCLUSION

DISCUSSION DES RESULTATS - CONCLUSION

Il est intéressant de comparer les résultats numériques obtenus dans la meilleure approximation avec les valeurs données pour les mêmes molécules aromatiques par la méthode d'approximation de HUCKEL (orthogonalité des orbitales atomiques) ou par celle, moins grossière, de WHELAND. Ce parallèle peut être fait grâce à un réseau de graphiques, relatif aux valeurs du paramètre auxiliaire m (pages 141 à 147), qui représente pour chaque molécule les résultats des deux méthodes, à partir des valeurs de m indiquées précédemment sur les tableaux. Des tracés analogues de comparaison concernant les énergies électroniques sont inutiles du fait de la relation linéaire liant E à m , qui conserve les positions respectives des niveaux.

Un second réseau (pages 149 à 155) concerne les niveaux énergétiques, en électron-volts, tels qu'ils ont été calculés par la méthode la plus précise; il permettra de faire quelques remarques en comparant les diagrammes des différentes substances.

a - Systèmes aromatiques purs.

Par rapport aux résultats obtenus sur la base des hypothèses de WHELAND, l'introduction de termes supplémentaires d'interaction provoque en moyenne un "resserrement" des valeurs de m . Ce fait est surtout notable pour les valeurs les plus négatives pour lesquelles l'espacement des niveaux était important dans la méthode de WHELAND.

Un point important est que tous les niveaux énergétiques demeurent négatifs alors que l'application des hypothèses de WHELAND donnait quelques termes d'énergie positive, physiquement anormaux.

D'une façon générale le domaine délimitant les niveaux est, pour chaque molécule, à la fois plus étroit et placé plus bas dans l'échelle des énergies qu'avec les hypothèses simplifiées; en particulier les niveaux de plus faible énergie sont plus bas. Ceci est dû à l'introduction d'intégrales de liaison et de recouvrement non nulles supplémentaires.

Envisageons maintenant, à l'intérieur de notre approximation, la répartition des niveaux suivant la forme de la molécule et le nombre de "cellules" aromatiques constitutives.

Dans tous les cas ces niveaux, toujours en nombre pair, se séparent en deux groupes bien différenciés: ceux qui à basse température sont occupés (chacun par deux électrons de spins opposés) et ceux qui sont vides, séparés par un net intervalle. Une symétrie de répartition de part et d'autre de cet intervalle apparaît plus nettement qu'avec les données de WHELAND. De tous les niveaux, les plus intéressants sous l'angle de l'interprétation des propriétés physiques (notamment optiques) sont le plus haut niveau occupé et le plus bas niveau vide, l'écart ΔE entre ces deux niveaux étant une grandeur importante.

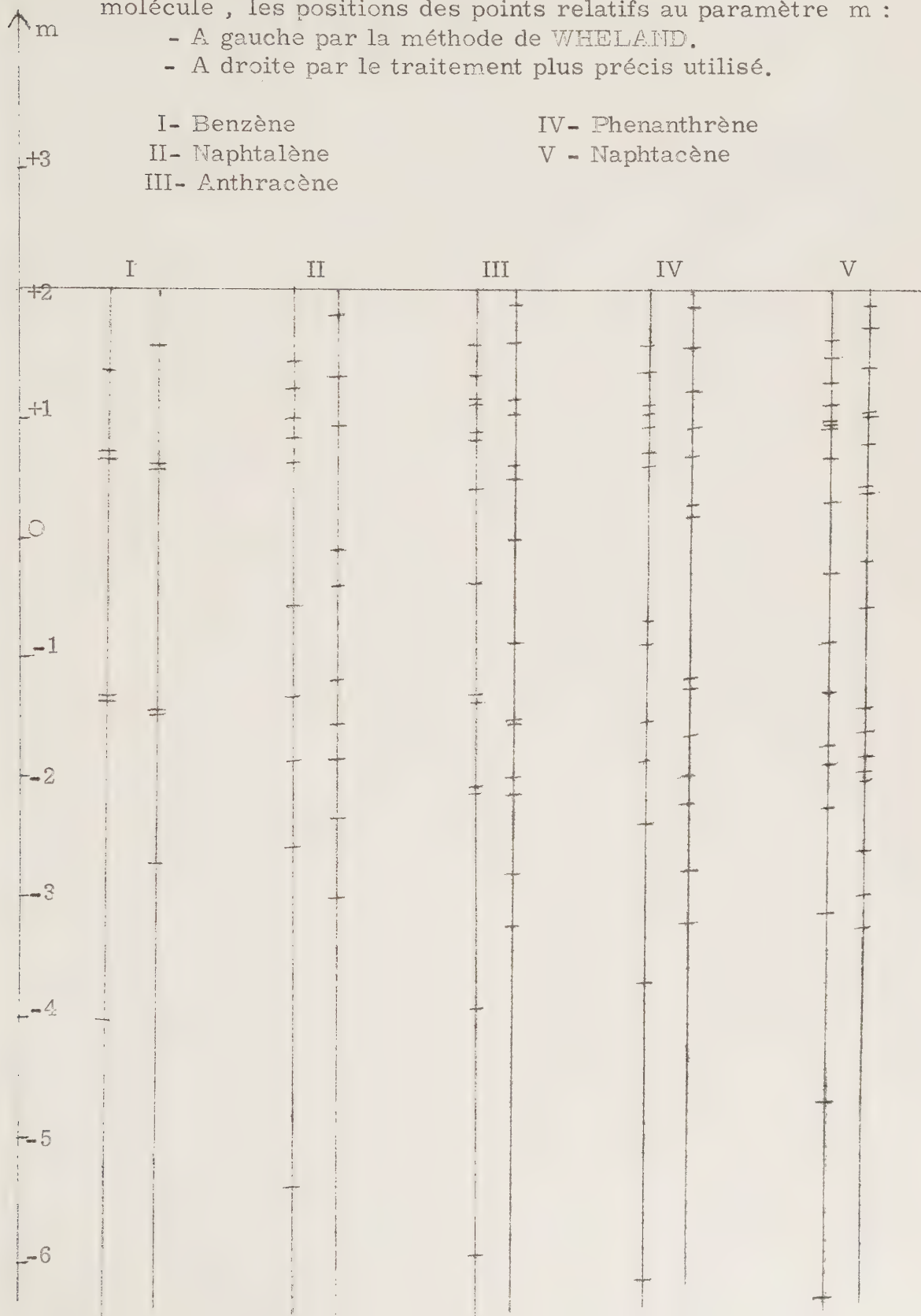
A l'intérieur de notre approximation on notera l'abaissement progressif des niveaux supérieurs quand le nombre de cycles augmente. On remarquera, pour les polyacènes à nombre croissant de cycles formant une chaîne linéaire, l'évolution très régulière des niveaux avec notamment un abaissement de ΔE . On peut comparer également les carbures ayant le même nombre de cycles mais plus ou moins groupés; ainsi ΔE est plus élevé pour des cycles groupés que pour une structure allongée. On pourrait multiplier les comparaisons de ce genre d'une façon précise et quantitative; elles sont précieuses pour l'interprétation des propriétés électroniques.

Dans les graphiques qui suivent nous indiquons , pour chaque molécule , les positions des points relatifs au paramètre m :

- A gauche par la méthode de WHELAND.
- A droite par le traitement plus précis utilisé.

I- Benzène
II- Naphtalène
III- Anthracène

IV- Phenanthrène
V - Naphtacène



m

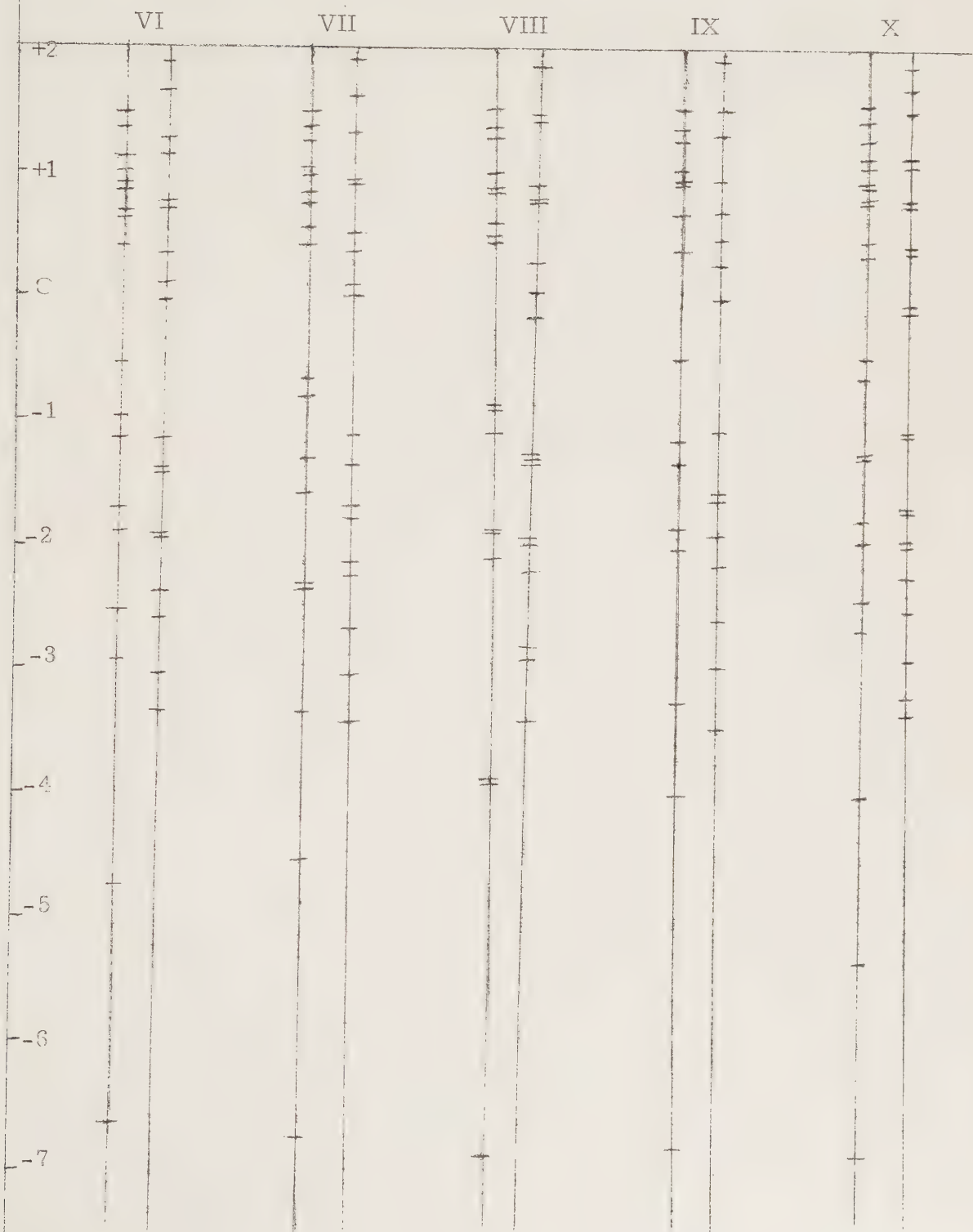
VI- Chrysène

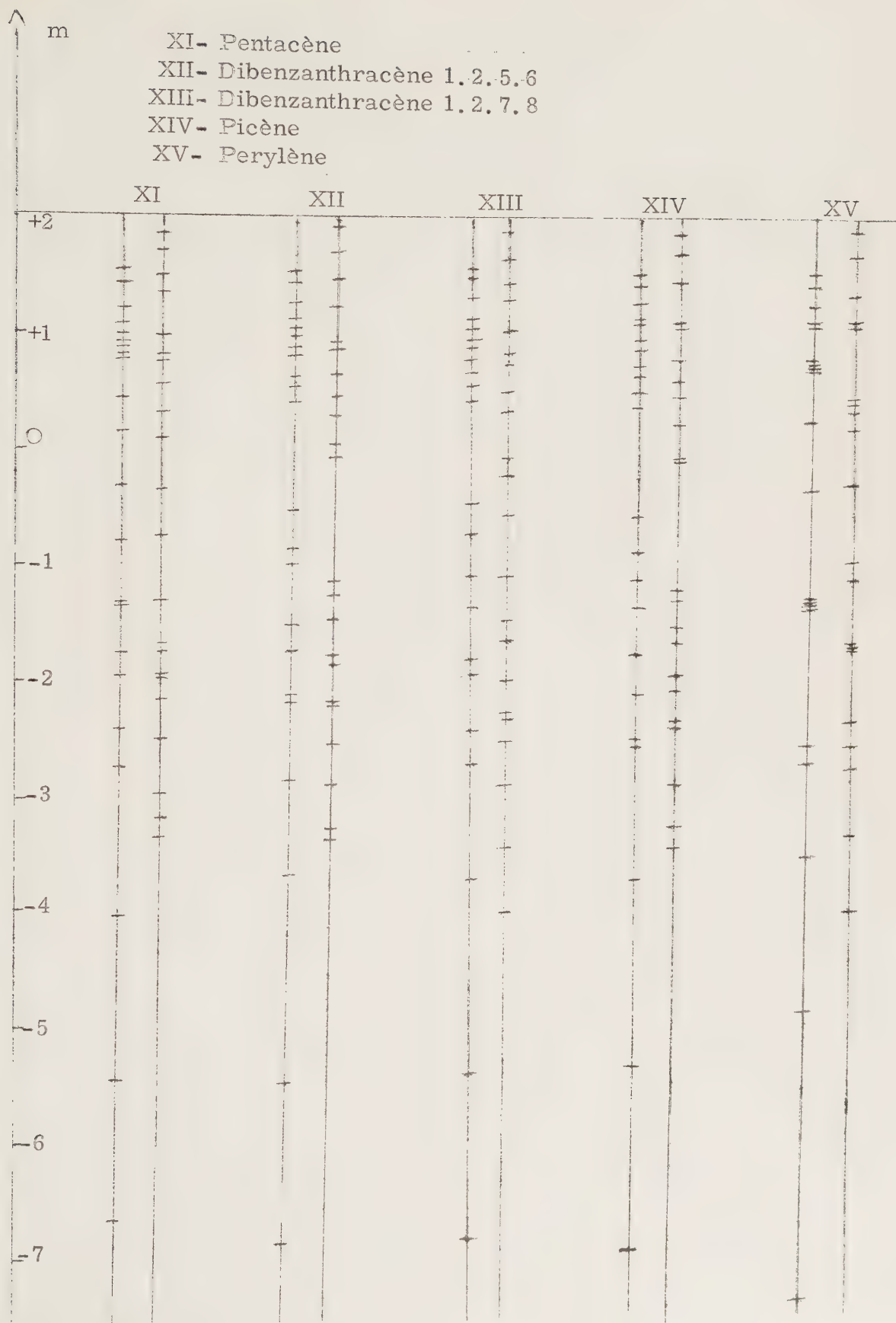
VII- Benz-3.4-phénanthrène

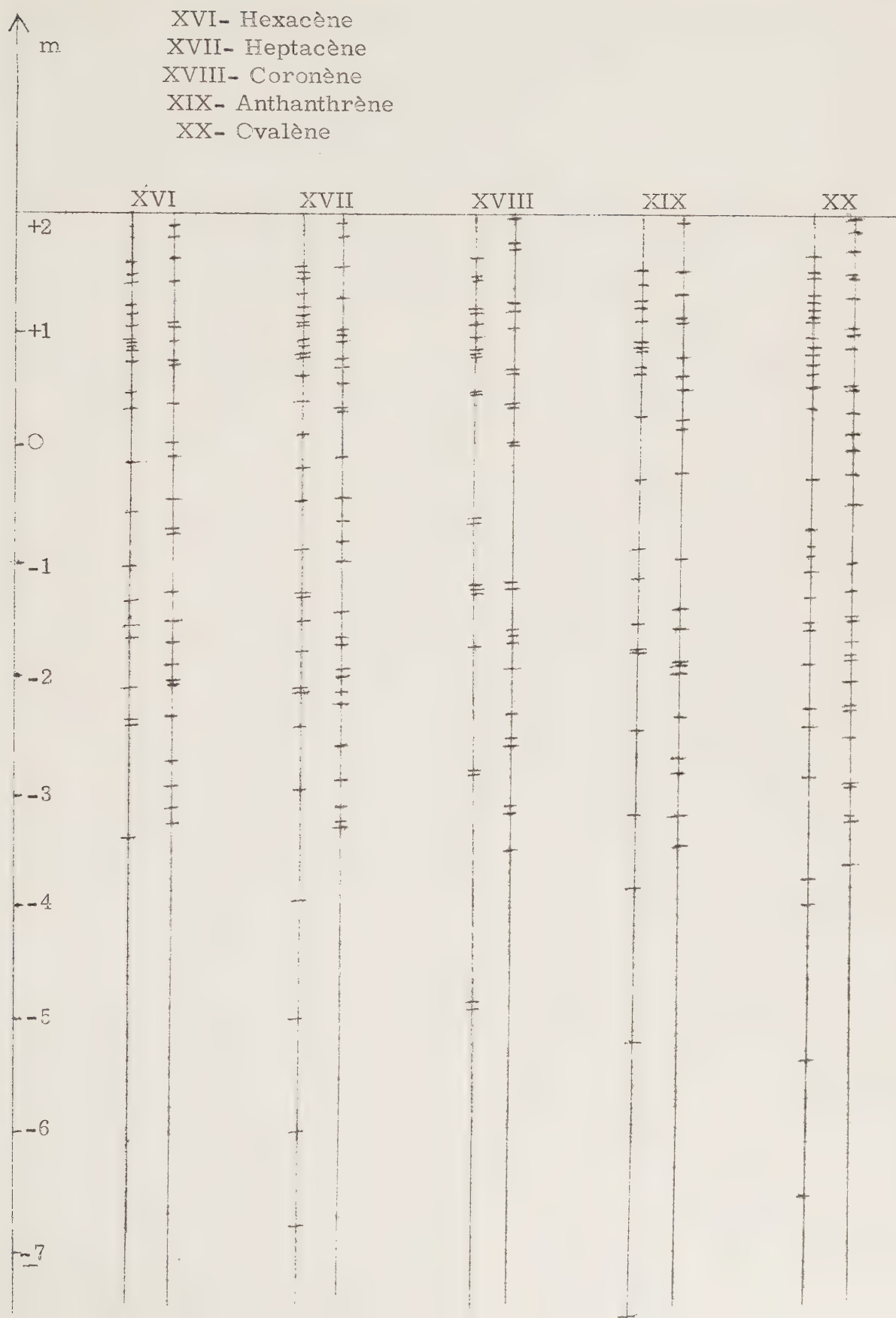
VIII- Triphénylène

IX- Pyrène

X- Pentaphène



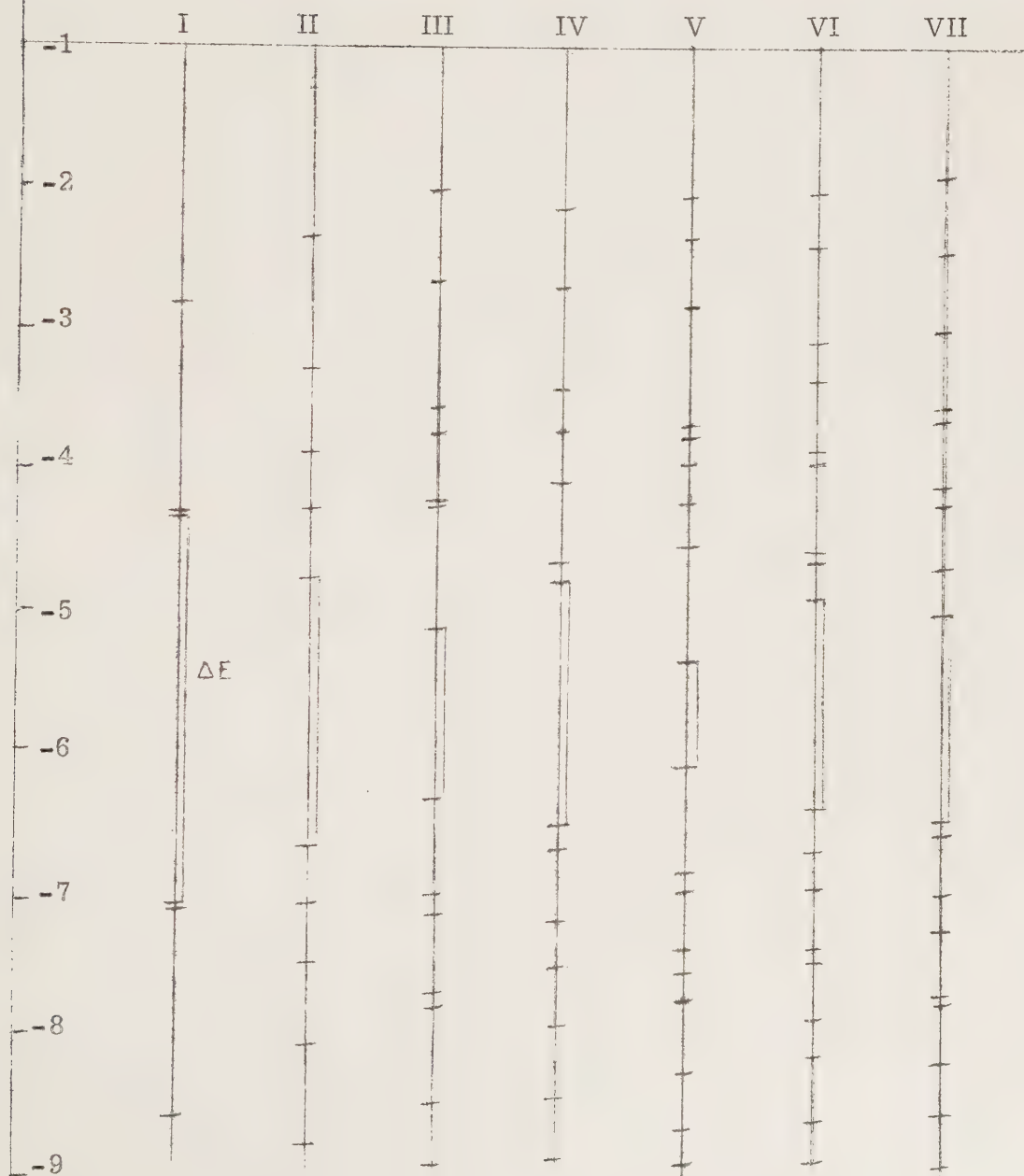


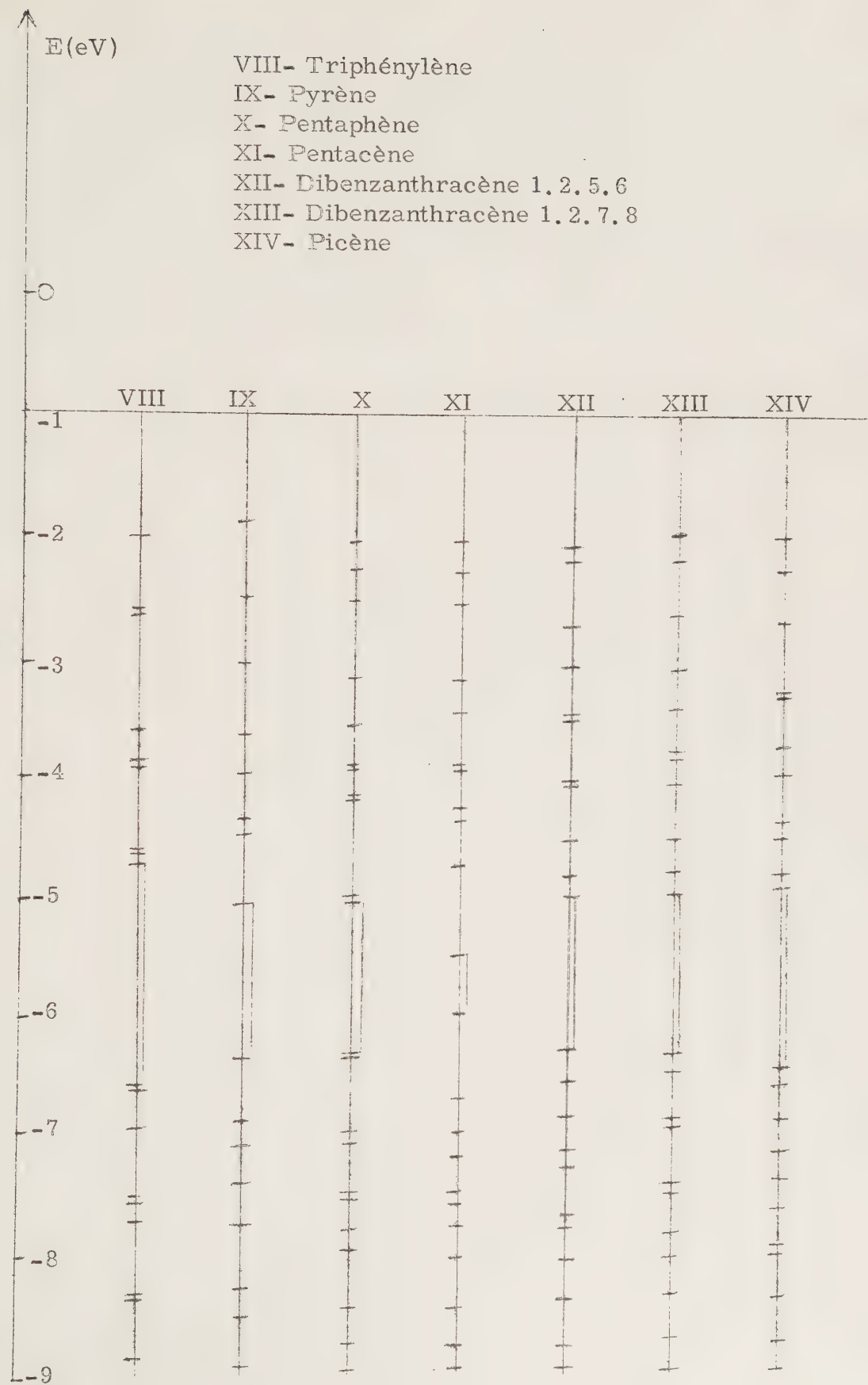


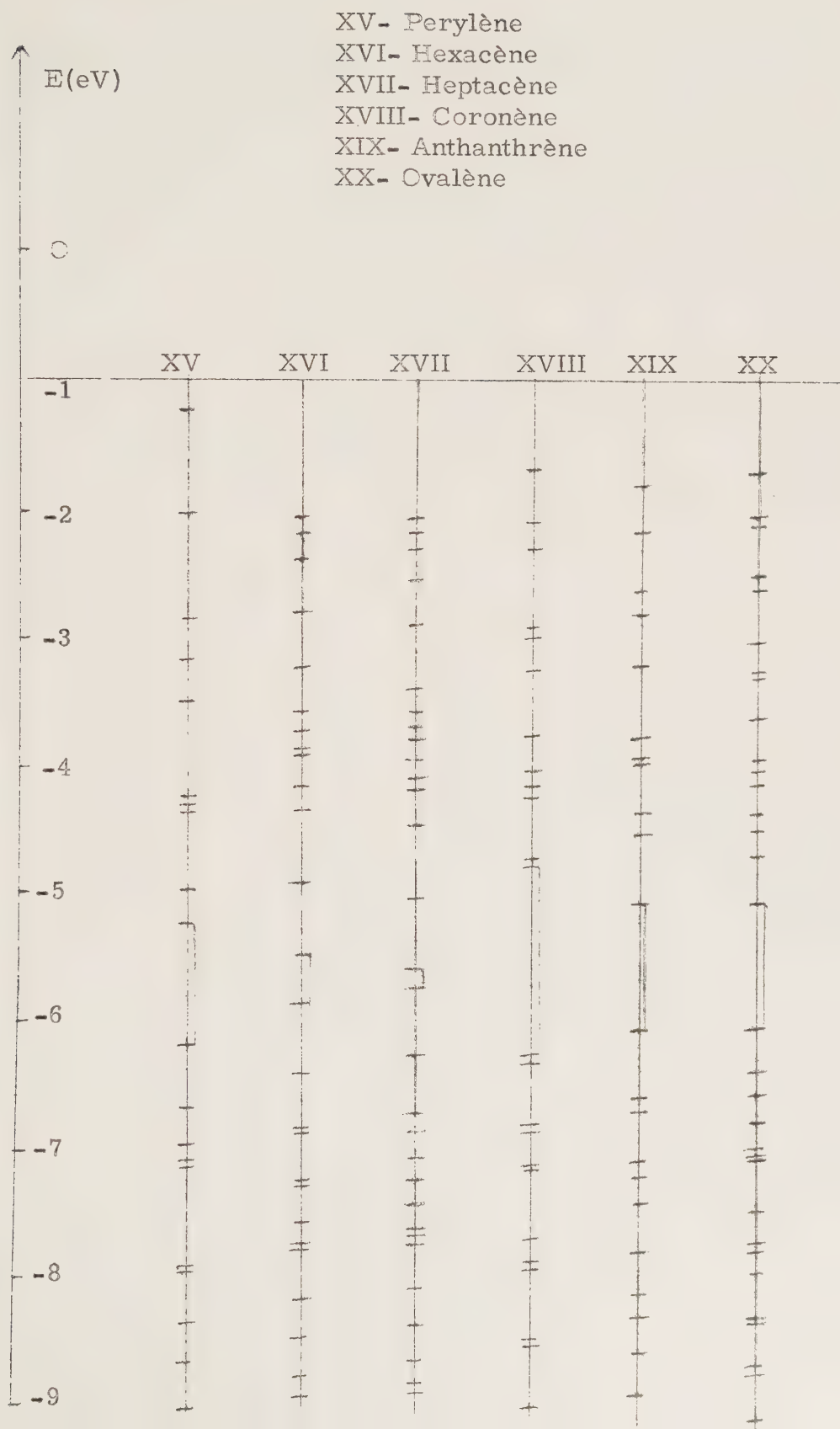
↑ E(eV)

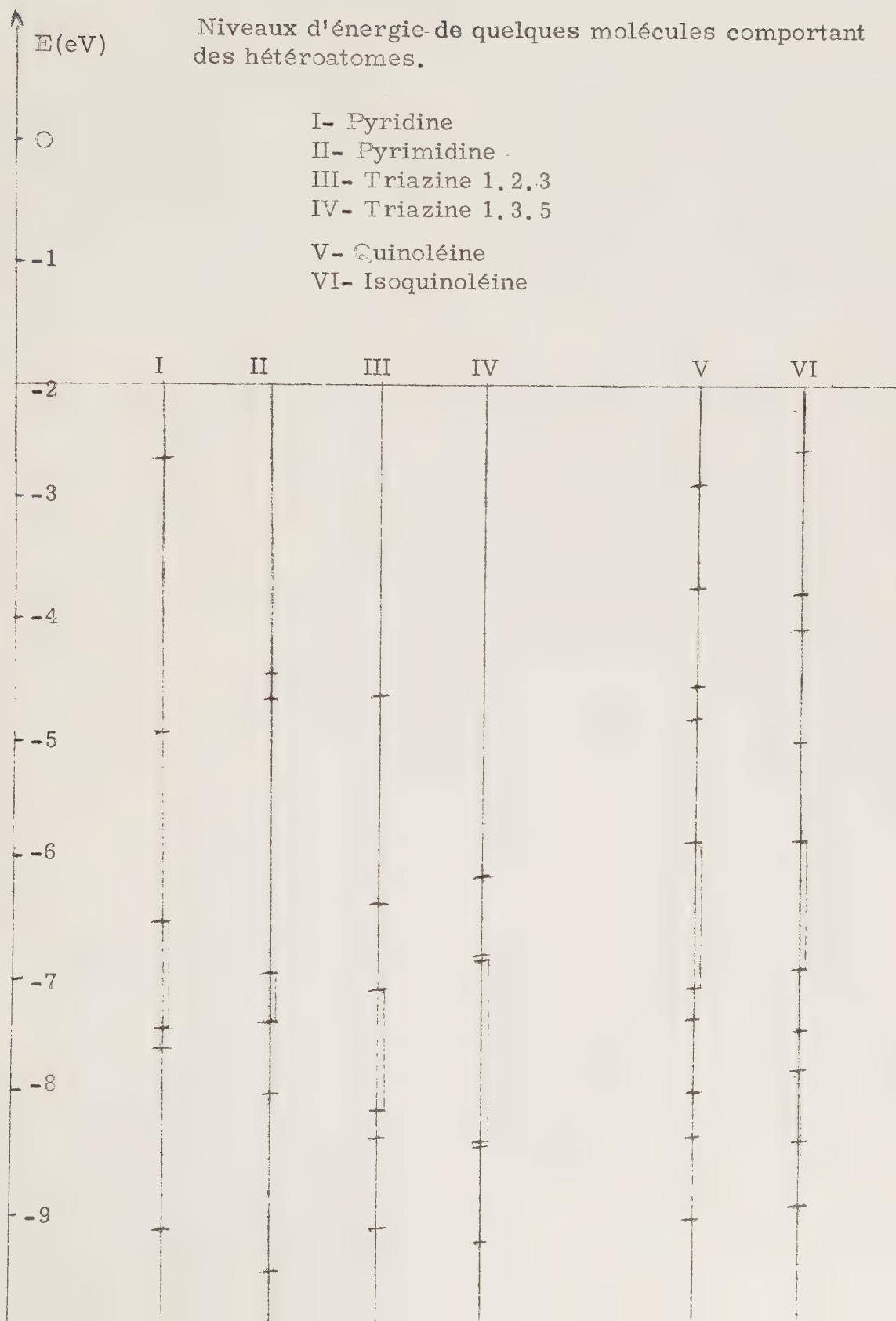
Position des niveaux d'énergie des électrons dans les molécules à noyaux benzéniques.

- I- Benzène
- II- Naphtalène
- III- Anthracène
- IV- Phenanthrène
- V- Naphtacène
- VI- Chrysène
- VII- Benz-3,4-phénanthrène









b. Systèmes aromatiques comportant des hétéroatomes.

La comparaison des termes énergétiques du benzène ou du naphthalène avec ceux des produits obtenus par substitutions de groupements CH par des atomes d'azote, indique en moyenne un abaissement des niveaux électroniques du fait de la présence des hétéroatomes. Ceci résulte de l'électronégativité de l'azote plus forte que celle du carbone, qui modifie les valeurs des intégrales de COULOMB, de liaison et de recouvrement.

Ce phénomène d'abaissement des niveaux se remarque particulièrement bien pour les molécules de quinoléine et d'isoquinoléine. Ici un seul atome d'azote est incorporé dans une molécule déjà étendue, puisque formée de dix noyaux atomiques. La perturbation apportée, bien que faible, est décelable par un abaissement régulier de tous les niveaux énergétiques par rapport à ceux de l'anthracène. Le léger abaissement constaté de l'isoquinoléine à la quinoléine est dû à une plus grande proximité de l'atome d'azote du centre de la molécule de quinoléine, son interaction intéressant davantage de noyaux atomiques; on remarquera la diminution de ΔE due à l'azote.

CONCLUSION

Notre étude a montré que les molécules, traitées dans l'approximation L.C.A.O. qui présentent une symétrie de structure, se prêtent bien à une fragmentation des déterminants séculaires en plusieurs déterminants partiels d'ordre plus faible, permettant une évaluation plus rapide des termes énergétiques. Le traitement de systèmes importants a

nécessité l'emploi d'un ordinateur électronique.

Nous pouvons affirmer, comme résultat des hypothèses plus rigoureuses introduites à la base de nos calculs, que les valeurs numériques concernant les niveaux énergétiques sont plus précises que celles qui peuvent être élaborées en utilisant les approximations de HUCKEL ou WHELAND. Mais des calculs supplémentaires sont nécessaires; on est ramené cependant à une expression matricielle ne renfermant l'inconnue énergétique que suivant la diagonale principale. La détermination des énergies montre en particulier que les niveaux d'énergie positive donnés par la méthode de WHELAND prennent des énergies négatives.

La détermination des énergies des divers niveaux liés à chaque molécule constitue le point de départ d'une investigation plus complète de ses propriétés. La connaissance de ceux-ci permet la résolution du système séculaire d'où l'on déduira un certain nombre de caractéristiques de la molécule, par exemple:

- les ordres de liaison mobile ou les indices de liaison.
- la charge électronique associée à chaque orbitale.
- les distances internucléaires.

Des relations linéaires empiriques ont été établies entre l'indice de liaison et la longueur de cette liaison; elles permettent d'évaluer les distances entre les divers atomes formant la molécule. De nombreux auteurs ont étudié par diverses méthodes de telles caractéristiques pour quelques molécules. On peut citer parmi les références récentes importantes:

- Naphtalène: C. VROELANT (20), JULG (21), LOUYENGA (22).
I. SAMUEL (23).
- Anthracène, perylène, phenanthrène, dibenzanthracène 1256:
LAYTON (24)

- Phenanthrène: TROTTER (25)
- Perylène: CAMERMAN (26)
- Molécules comportant des hétéroatomes: SEGRE DE GIAMBIAGI, PERREIRA (27), KIM, HAMEKA (28), I. SAMUEL (23)
- Polyacènes: R. PARISER (29), T.E. PEACOCK et P.T. CLENTON (30)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - D. R. HARTREE : Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 111, 426 (1928).
 - " " " " " " " " : Proc. Cambr. Phil. Soc. 25, 225 (1929).
- (2) - FOCK : Zeits fur Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- (3) - DIRAC : Proc. Cambr. Phil. Soc. 26, 376 (1930) ; 27, 240 (1931).
- (4) - E. HUCKEL : Zeit. fur Phys. 70, 204 (1931) ; 76, 628 (1932).
- (5) - WHELAND : J; Amer. Chem. Soc. 63, 2025 (1941).
- (6) - R. S. MULLIKEN : Phys. Rev. 74, 736 (1948).
- (7) - " " " " " " " " : J. de Chim. Phys. 46, 675 (1949).
- (8) - " " " " " " " " , RICKE , BROWN : J. Am. Chem. Soc. 63, 41 (1941)
- (9) - J. D. ROBERTS : Note on molecular orbital calculations.
- (10) - VAN DRANEN , KETELAAR : J. Chem. Phys. 1338 (1949).
- (11) - R. S. MULLIKEN : J. Phys. Chem. 56, 295 (1952).
- (12) - SIMONETTA, WINSTEIN : J. Am. Chem. Soc. 76, 18 (1954).
- (13) - M. M. KREEVOY : J. Am. Chem. Soc. 80, 5543 (1958).
- (14) - WACKS, DIBELER : J. Chem. Phys. 31, 1557 (1959).
- (15) - R. S. MULLIKEN : Phys. Rev. 74, 736 (1948).
- (16) - " " " " " " " " : J. Chim. Phys. 46, 497 (1949).
- (17) - WHELAND, PAULING : J. Am. Chem. Soc. 57, 2086 (1935).
- (18) - DEWAR : J. Chem. Soc. 493 (1949).
- (19) - H. H. JAFFE : J. Chem. Phys. 21, 415 (1953).
- (20) - VROELANT : Cahiers de physique 12, 48 (1958).
- (21) - JULG : J. Chim. Phys. 59, 363 (1962).
- (22) - LOOYENGA : Mol. Phys. 6, 85 (1963).
- (23) - I. SAMUEL : Cahiers de physique 12, 92 (1958).
- (24) - LAYTON : J. Mol. Spectr. 5, 181 (1960).
- (25) - TROTTER : Acta Cristal. 16, 605 (1963).

- (26) - CAMERMAN : Proc. Roy. Soc. , Serie A 279,129 (1964).
(27) - SEGRE DE GIAMBIAGI, PERREIRA : J. Chim. Phys.61,
697 (1964).
(28) - KIM, HAMEKA : J. Am. Chem. Soc. 85,1398 (1963).
(29) - R. PARISER : J. Chem. Phys. 4,250 (1956).
(30) - PEACOCK, CLENTON : Proc. Phys. SOc. 83,525 (1964).
(31) - PRITCHARD, SKINNER : Chem. Rev. 55,745 (1955).

OUVRAGES CONSULTES :

- (L 1) - B. PULLMAN : Théories électroniques de la chimie
organique (Masson).
(L 2) - J. D. ROBERTS : Note on molecular orbital calculations
(W. A. Benjamin , Inc.)
(L 3) - WEISSBLUTH : Quantum aspects of polypeptides and
polynucleotides .
(L 4) - STREITWIESER : Molecular orbital theory for organic
chemists (John Wiley and sons).
(L 5) - DAUDEL, LEFEBVRE, MOSER : Quantum chemistry
(Interscience pub.)
(L 6) - M. HAMMERMESH : Group theory (John Wiley and sons.)
(L 7) - R. MCWEENY : Symmetry (Pergamon press)
-

TABLE DES MATIERES

	page
Introduction	1
Chapitre I : La méthode L. C. A. O	3
A . Première partie	
Principes : méthode variationnelle	5
B . Seconde partie : les approxiamtions	10
1-Intégrale de Coulomb.	10
2-Intégrale de liaison.	11
3-Intégrale de recouvrement.	12
4-Hypothèses introduites.	15
Chapitre II : Les considérations de symétrie	19
1 - Théorie des représentations	21
a - Symétrie moléculaire .	21
b - Action de l'opérateur de symétrie.	23
c - Représentations d'un groupe et déterminants séculaires partiels.	24
2 - Recherche des orbitales de symétrie des molécules.	30
a - Opérateur de projection.	30
b - Procédé pratique de résolution.	32
c - Construction des déterminants séculaires partiels sur la base des fonctions d'onde de symétrie.	33
Chapitre III : Orbitales de symétrie d'une molécule simple : le naphthalène.	35
1 - Table des caractères. Tableau d'action des opérateurs de symétrie.	37
2 - Formation des intégrales.	42
Chapitre IV : Transformations successives des matrices séculaires .	47

Chapitre V : Procédé d'évaluation des valeurs propres des matrices	
séculaires	53
1 - Exposé de la méthode de Jacobi.	55
2 - Les ordinogrammes de calculs.	59
3 - La préparation des données et les opérations	
d'entrée-sortie :	65
Chapitre VI : Résultats relatifs aux hydrocarbures	
aromatiques	71
1 - Valeurs propres des matrices séculaires ;	
paramètre auxiliaire m ; énergies électroniques	73
Chapitre VII : Substances dérivées par substitution	
d'hétéroatomes	117
1 - Nouvelles intégrales de Coulomb, de liaison et	
de recouvrement. Le paramètre inductif auxiliaire	120
Approximations employées.	122
2 - Résultats numériques.	125
Chapitre VIII : Discussion des résultats. Conclusion.	139

Vu :

Les membres du Jury,

MM. G. MESNARD

R. UZAN

G. ASCH

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 27 mars 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

